И. Е. БАЛЫГИН

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

И. Е. БАЛЫГИН

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

«ЭНЕРГИЯ»
Ленинградское отделение
1974

УДК 621.315.61.029.5

Основу книги составляют данные об изменениях свойств некоторых диэлектриков в сильных электрических полях. Сообщается об электрической прочности, электропроводности и теплопроводности, диэлектрических потерях и старении изоляции. Разбираются вопросы о разрядах в газовых включениях диэлектриков и перекрытиях по их поверхности. Значительное внимание уделено поведению некоторых металлов, нанесенных на поверхность диэлектриков, и внедрению этих металлов в кварцевое стекло под воздействием приложенного напряжения. Затронуты также вопросы об отрицательных сопротивлениях у некоторых твердых диэлектриков и о возможности применения электронного парамагнитного резонанса для изучения процессов старения электрической изоляции.

Книга рассчитана на инженеров и техников, занимающихся исследованием электрических свойств твердых диэлектриков.

Б $\frac{30308\text{-}112}{051(01)\text{-}74}$ Б3-3-12-74

Рецензент *А. П. Румянцев*

© Издательство «Энергия», 1974

ПРЕДИСЛОВИЕ

Хорошо известно, что твердые диэлектрики находят широкое применение в различных областях техники. Соответственно потребностям практики и в процессе развития теоретических представлений о тех или иных явлениях в этих диэлектриках производятся многочисленные исследования их электрических свойств. Данные этих исследований обычно публикуются в различных журналах, сборниках трудов конференций и исследовательских институтов.

При большом объеме информации роль обобщений и критического разбора публикуемого материала самоочевидна. В настоящей книге такого рода разбор и систематизация сделаны главным образом применительно к области сильных электрических полей. Здесь приводятся данные для стекол, ситаллов и некоторых полимерных пленок. Но основное внимание уделено радиокерамическим диэлектрикам. Весьма кратко об их электрических свойствах сообщено в книге Н. П. Богородицкого и соавторов «Радиокерамика», Госэнергоиздат, 1963 г. Более основательные сведения приводятся в монографии Н. П. Богородицкого и И. Д. Фридберга «Электрические основы высокочастотной керамики», Госэнергоиздат 1958 г. Однако за минувшее время получено много дополнительных данных, разработаны новые методы исследований и появились новые направления.

В области электрической прочности радиокерамических диэлектриков осциллографированием было выявлено предпробивное снижение напряжения при подаче на исследуемые объекты импульсных волн с относительно крутым фронтом. При этом полному электрическому пробою предшествует неполный, после которого диэлектрик самовосстанавливает свои диэлектрические свойства. Такое же, но многократное самовосстановление после следующих друг за другом электрических пробоев зарегистрировано у керамических диэлектриков и при ограничении силы разрядного тока. Эти явления объяснены захватом электронных лавин акцепторными центрами в диэлектриках.

В отношении старения электрической изоляции было установлено, что при действии постоянного напряжения и при повышенных температурах в толще радиокерамических диэлектриков происходит электролитическое перемещение ионов окислов, входящих в состав данной керамики. При этом образуются слои с повышенной проводимостью, и электрические свойства керамики ухудшаются. Установ-

лено также, что интенсивность процесса старения в значительной мере зависит от материала электродов и что наилучшим металлом для нанесения электродов является платина. Для изучения электрического старения изоляции оказалось возможным применить методику спектрального анализа и явление электронного парамагнитного резонанса.

Эксплуатационная практика и лабораторные опыты показали, что широко применяемые в качестве электродов серебряные покрытия сами подвержены деструктивным изменениям из-за миграции атомов и ионов металла по поверхности диэлектриков. В процессе миграции серебро, отлагаясь в виде узких дорожек, способно закорачивать электроды. Кроме того, покрытия подвергаются необратимым изменениям вследствие кристаллизации серебра и от проникновения его в диэлектрик. В кварцевом стекле, например, ионы серебра, а также золота и палладия под воздействием постоянного напряжения способны проходить толщу в несколько сантиметров и отлагаться на катоде в виде широко разветвленных дендритов. При соответствующих условиях образуются они и в полиэтилене.

Проникновение ионов металлов с поверхности происходит и в решетку кристаллического кварца. Не исключено, что при этом изменяются и пьезоэлектрические свойства кристалла. При изучении процессов миграции по поверхности и проникновения металлов в толщу диэлектриков применяют радиоактивные изотопы.

Исследования последних лет показали, что некоторые твердые диэлектрики в тонких слоях имеют вольт-амперные характеристики, схожие с такими же характеристиками в p—n-переходах высоколегированных полупроводников. Этим было показано, что и у отдельных диэлектриков существуют участки характеристик с отрицательным сопротивлением. Получено много и других интересных данных. Все это, после соответствующей обработки, и составило содержание настоящей книги.

Все замечания и пожелания просьба направлять по адресу: 192041, Ленинград, Марсово поле, 1, Ленинградское отделение издательства «Энергия».

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ РАДИОКЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1-1. Эффект предпробивного снижения напряжения у диэлектриков на основе корунда

Твердые диэлектрики разделяются на кристаллические и стекловидные. Среди кристаллических различают монокристаллы и поликристаллы. У некоторых твердых диэлектриков в тех или иных соотношениях представлена как кристаллическая, так и стекловидная фаза (керамика, некоторые пластики).

Идеальные кристаллические вещества имеют правильную решетку из структурных единиц, когда стехиометрическое соотношение между ними не нарушено. Одинаковые частицы решетки (атомы, ионы, молекулы) в таких веществах расположены в строгом чередовании. Подобного рода расположения называют дальним порядком. На практике такие вещества почти не встречаются.

Реальные же монокристаллы лишены строгой периодичности. Правильность структурной решетки у них в той или иной степени нарушена. В отдельных участках ее наблюдается недостаток или избыток одного из структурных элементов. Кроме того, могут быть микротрещины и сдвиги. Всегда присутствует некоторое количество посторонних атомов (примеси).

Поликристаллы состоят из отдельных произвольно расположенных монокристаллов, а у стекловидных веществ правильное строение ограничивается лишь микрообъемами, часто в несколько десятков структурных единиц. Такое расположение называют ближним порядком.

Примеси изменяют электропроводность кристаллов. Количество их и качественные особенности определяют длину свободного пробега электронов, оказывают влияние на теплопроводность и диффузию.

Опыты показали, что основные свойства полупроводников главным образом определяются взаимодействием атомов и молекул с ближайшими соседями (ближний порядок). Определяющими при этом являются не столько факторы, связанные с периодичностью решетки, сколько расстояния между атомами и их взаимное распо-

ложение [1-1]. Принципиально все это можно распространить и на многие диэлектрики.

Периодичность расположения структурных единиц на поверхности кристалла естественно нарушается. Такого рода нарушения в глубь кристалла быстро убывают. Поэтому внешнюю его поверхность можно рассматривать как своеобразный дефект в решетке. В [1-2] теоретически показано, что на таких поверхностях могут образоваться локальные энергетические уровни. Каждый атом на поверхности создает один уровень нормальный, а второй возбужденный. Электроны из валентной зоны могут переходить на эти уровни. В монокристалле влияние этих уровней не должно быть большим. При среднем расстоянии между атомами кристаллической решетки $3 \cdot 10^{-8}$ *см* на 1 $см^2$ поверхности разместится 10^{15} атомов, которые создадут только $2 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$ добавочных уровней, против приблизительно $1 \cdot 10^{22}$ $см^{-3}$ — у обычного кристалла. Даже при 0,1% примесей в таких кристаллах может образоваться 10^{19} $см^{-3}$ добавочных (примесных) уровней.

Однако, если в структуре, например, керамических диэлектриков имеются мелкие кристаллические образования и ограничивающие их поверхности в сумме сравнительно велики, то влияние уровней Тамма может быть значительным. Именно этим можно в некоторых случаях объяснить бóльшую проводимость в поликристаллах, чем в таких же монокристаллах. То же и в отношении зависимости электропроводности от величины кристаллов в поликристаллических веществах. Эти же уровни в некоторых случаях определяют знак постоянной Холла, температурный коэффициент проводимости, величину пробивного напряжения, подвижность носителей заряда и т. д. [1-3].

Так же как и примесные, поверхностные уровни могут быть донорными и акцепторными. Захваченные электроны в состоянии создать весьма значительные поверхностные заряды. При поверхностной концентрации, например 10^{14} $см^{-2}$, напряженность поля может достигнуть 10^7—10^8 *в/см*. Это поле, несомненно, оказывает влияние на работу выхода электронов, сильно искажает энергетические зоны у поверхности кристалла и т. д. С поверхностным состоянием кристалла могут быть связаны силы сорбции и поверхностный катализ химических реакций.

Присутствие на поверхностях кристаллов хемосорбированных атомов (кислород) или образование поверхностных слоев окислов долго мешало экспериментальному доказательству существования уровней Тамма. Это удалось только при опытах с чистыми поверхностями Ge и Si [1-4].

Многие особенности электрического пробоя радиокерамических диэлектриков [1-5] можно отнести за счет влияния именно уровней на поверхности ячеек кристаллической фазы. Наглядно это можно показать на примере предпробивного снижения приложенного напряжения у корундовой керамики (ультрафарфор УФ-46). На микрофотографиях, снятых с протравленных в HCl шлифов этого радиокерамического материала, хорошо различимы кристаллические

ячейки, разделенные стекловидными прослойками [1-6]. Химический состав ультрафарфора приведен в табл. 1-1.

Схема проведения опытов показана на рис. 1-1. Импульсное напряжение U_0 подавалось на омическое безындуктивное сопротивление $R_0 = 1{,}9 \cdot 10^4$ *ом*. От части этого сопротивления напряжение подводилось к исследуемым образцам *4* или через дополнительное сопротивление $r_0 = (3 \div 5) \cdot 10^5$ *ом* (схема *а*), или без него (схема *б*). Разрядные токи при этом в той или иной мере ограничивались. Отдельные партии образцов пробивались по схеме *в*, когда $R_0 = 167$ *ом* или когда оно шунтировалось ($R_0 = 0$). Изменение напряжения при

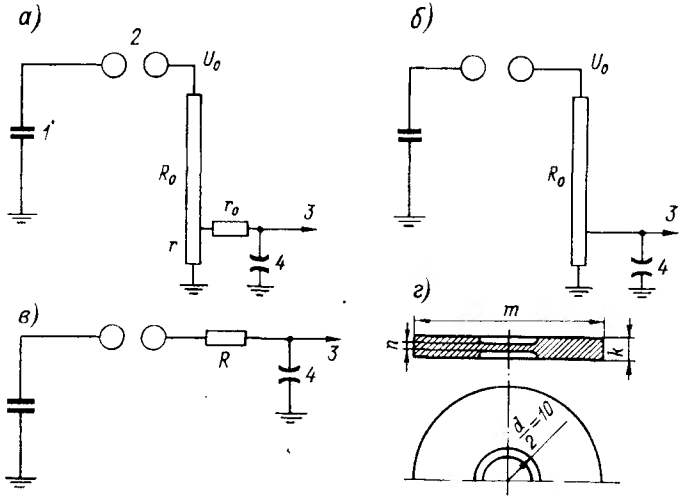


Рис. 1-1. Принципиальные схемы преведения опытов. Форма и размеры образцов

1 — импульсный генератор; *2* — разрядные шары; *3* — к катодному осциллографу; *4* — исследуемый образец

пробоях регистрировалось катодным осциллографом, проградуированным для измерительных целей.

Опытные образцы изготовлялись с большими закраинами, чтобы не происходили перекрытия по поверхности при пробоях в воздухе. Чтобы создать поле, близкое к равномерному, для электродов делались выемки с закругленными краями, как показано на рис. 1-1, *г*. Размеры дисков обозначены m, k и n. У опытных дисков УФ-46 $m = 76$ *мм*, $k = 8$ *мм* и $n = 1{,}37 \div 1{,}83$ *мм*. Диаметр выемки равнялся

Таблица 1-1

Химический состав радиокерамического материала УФ-46

Окислы	Al_2O_3	SiO_2	BaO	CaO	MgO	TiO_2	$Na_2O + K_2O$	Fe_2O_3
Количество, % . . .	76,1	15,7	3,1	1,8	1,8	0,3	0,9	0,3

приблизительно 20 *мм*. Электроды в выемках наносились троекратным вжиганием серебра при $t=800°$ С. Перед опытами все образцы проверялись на качество спекаемости измерением диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\,\delta$) до и после кипячения образцов в дистиллированной воде. Образцы с повышенными потерями после кипячения отбраковывались. При одинаковых условиях пробивались по 10—20 образцов. Для уменьшения индуктивности установки подводящие провода были укорочены до возможного предела. Пробои производились при 20° С.

На рис. 1-2 приводятся наиболее типичные осциллограммы (осц.), записанные при испытаниях. Осц. *I* и *II* записаны при $r_0=5\cdot10^5$ *ом*. На уже пробитые образцы через 2—3 *мин* импульсное напряжение с такой же наибольшей амплитудой подавалось еще раз. Оказалось, что за указанное время изолирующие свойства УФ-46 в значительной мере восстанавливались; при повторной подаче $E_{\text{пр}}=26$ *кв/мм*. Необратимые изменения в разрядном канале наступали только после второго пробоя. При подаче напряжения на дважды пробитый образец его $E_{\text{пр}}$ уменьшилось до 4,5 *кв/мм* (табл. 1-2). На осц. *VI* зафиксированы три пробоя одного и того же образца. Здесь также проводящий канал сформировался после повторного пробоя.

Таблица 1-2

Пояснения к осциллограммам на рис. 1-2

Осциллограмма	Осциллографирование по схеме рис. 1-1	Напряженность *E*, *кв/мм*			Период градуировочных по времени синусоидальных колебаний, *мксек*	Фронт волны импульса, *мксек*
		при первом пробое	при втором пробое	при третьем пробое		
I	*а*	30,8	26,0	4,5	2	50
II	*а*	29,0	26,0	—	2	50
III	*б*	30,0	—	—	2	2
IV	*б*	29,0	—	—	2	2
V	*б*	31,7	—	—	0,45	2
VI	*б*	28,5	25,7	6,0	0,45	2
VII	*в*	27,0	—	—	0,45	~1,3
VIII	*в*	20,0	—	—	0,45	~1,0
IX	*в*	20 и 20,5	—	—	0,45	0,9 и 1,2

При укороченном фронте волны импульса сняты осц. *III* и *IV*. Длина волны этого импульса, равная времени спада наибольшей амплитуды до половинного значения, равнялась 80 *мксек*. Испытания проводились по схеме рис. 1-1, *б*. При записи осц. *III* и *IV* амплитуда импульсов постепенно повышалась до пробоя.

Осц. *VII* записана при еще большем укорочении фронта (до 1,3 *мксек*). Опыт производился по схеме рис. 1-1, *в*, когда $R=167$ *ом*. Пробивная напряженность при этом снизилась до 27 *кв/мм*. Время формирования пробоя, равное 10^{-8} *сек*, при более длинном фронте возросло до $3\cdot10^{-7}$ *сек*.

Чтобы еще несколько укоротить фронт волны, пробои производились по схеме *в*, но при $R=0$ (см. осц. *VIII* и *IX*) При этом зафик-

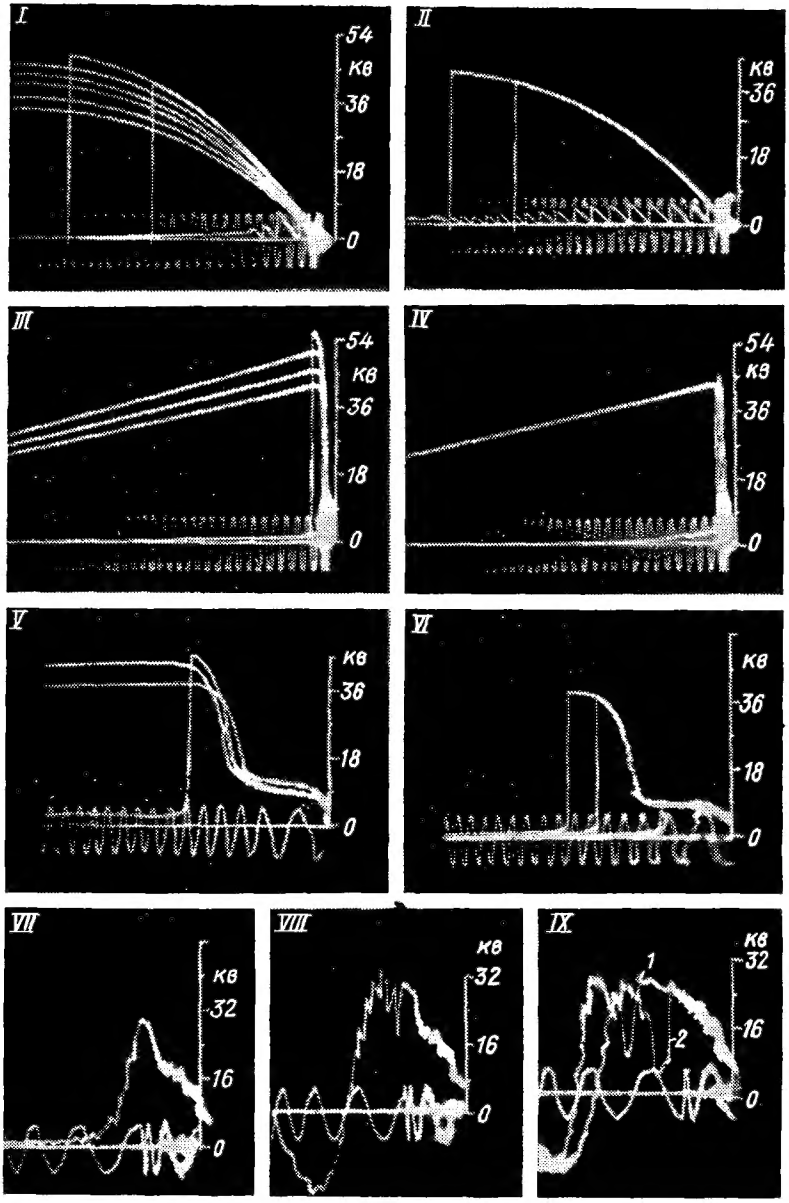


Рис. 1-2. Осциллограммы пробоя образцов из корундовой керамики УФ-46 при $t = 20°$ С.

сировано явление предпробивного снижения напряжения. Пробивная напряженность снизилась приблизительно до 20 *кв/мм*. После окончательного пробоя образцов разряд получился колебательным.

Цифровые данные, относящиеся к осц. *VIII* и *IX* (табл. 1-3), показывают, что напряженности поля как перед срезом, так и после него, когда сформировался окончательный пробой, почти одинаковы ($\sim$20 *кв/мм*). Из этого следует, что при сравнительно быстрых нарастаниях амплитуды импульса развитию полного пробоя препятствуют какие-то факторы. При крутизне нарастания от 2 до 50 *мксек* активность этих факторов почти не проявилась.

Таблица 1-3

Пояснения к осциллограммам *VIII* и *IX* (рис.1-2)

Осциллограмма	Время начала среза напряжения с момента подачи импульса, *мксек*	Напряженность поля *E*, *кв мм*		
		при которой пронзошел срез	наименьшая при срезе	пробивная
VIII	1,0	21,5	12,5	20,0
IX, *1*	1,2	20,5	6,5	20,0
IX, *2*	0,9	20,0	3,5	20,5

Из осц. *III* и *IV* видно, что образцы пробивались обычно при наибольшем значении амплитуды импульса без статистического запаздывания. Это могло иметь место в том случае, когда ударная ионизация начиналась при напряжениях $U<U_{пр}$, но интенсивность ее была мала и прогрессивное развитие пробоя подавлялось захватом электронов, видимо, акцепторными уровнями на поверхностях кристаллических ячеек.

Кроме захвата электронов, на динамику развития пробоя оказывала существенное влияние и холодная эмиссия электронов с катода.

Серебро при вжигании может проникать в керамику на некоторую глубину. В случае наличия пор такое проникновение облегчается. При этом образуются микроскопические выступы из серебра. Напряженность поля в диэлектрике у таких выступов будет, несомненно, больше средней напряженности и поэтому еще в предпробивную стадию возможна холодная эмиссия электронов. О влиянии этой эмиссии на $E_{пр}$ твердых и жидких диэлектриков в литературе имеется немало данных [1-7].

Если электроны такой эмиссии в предпробивное время будут оседать в центрах захвата, то в междуэлектродном пространстве образца будет создаваться объемный заряд. Он будет сглаживать неравномерность поля и для того, чтобы началась ударная ионизация, напряжение нужно повышать.

Чем короче фронт волны импульса, тем меньше объемный заряд и тем меньше должно быть $E_{пр}$. Это и имеет место при пробоях образцов из УФ. При напряженностях поля $\sim$20 *кв/мм* (табл. 1-3),

когда еще не успел сформироваться значительный объемный отрицательный заряд от эмиссии с катода, начинается прогрессивное развитие пробоя. Если в этот момент вступят в действие центры захвата электронов, то развитие может приостановиться или даже прерваться. Диэлектрическая прочность искрового канала на какое-то время частично восстановится и напряжение на электродах возрастет до величины, при которой снова начнется интенсивная ударная ионизация. Условия же в диэлектрике изменяются. Центры захвата электронов будут насыщенными и помех для окончательного развития пробоя «со второго захода» уже не будет.

Такая ситуация, видимо, и зафиксирована на осц. *VIII* и *IX* (рис. 1-2). В процессе ударной ионизации, когда происходит захват электронов, удлиняется и время формирования пробоя. При таких обстоятельствах весьма возможна многолавинная или даже многостримерная форма пробоя [1-8].

Предпробивного среза напряжения при одинаковых условиях опыта не обнаружено у радиофарфора и радиостеатита (Б-17).

1-2. Эффект самовосстановления электрической прочности и послепробивные процессы у титано-циркониевой керамики

Опыты проводились с титано-циркониевой радиокерамической массой Т-20 ($\varepsilon \approx 20$) следующего состава:

Окислы	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	BaO	CaO	$Na_2O + K_2O$
Количество, % . . .	34,18	8,10	5,00	46,50	5,50	0,30	0,42

Подготовка образцов для пробоев и размеры испытывавшихся образцов были такие же, как и из УФ (§ 1-1), за исключением диаметра выемки для электродов. Он был уменьшен до 12 *мм*, чтобы снизить энергию, запасаемую в емкости образца за предпробивное время. После завершения начального пробоя эта энергия $W = CU_{1p}^2/2$ выделялась в разрядном канале. Здесь C — емкость образца, пластин осциллографа и подводящих проводов.

Испытывались партии по 10 образцов [1-9, 1-10]. Осциллографирование производилось по схеме рис. 1-1, *а*, когда $R_0 = 1{,}7 \cdot 10^4$ *ом*, а $r_0 = 3{,}2 \cdot 10^5$ *ом*. Разрядный ток при пробоях образцов не превышал нескольких десятых ампера.

На осц. *1* (рис. 1-3) зафиксированы семь последовательных пробоев при подаче на образец толщиной 1,94 *мм* только одного длинного импульса. После начального пробоя *1* хорошо проводящего канала не образовалось и диэлектрическая прочность образца за 13 *мксек* восстановилась, а напряженность E поднялась до 8,6 *кв/мм*. При этом сформировался новый пробой *2*. Через 14,5 *мксек* снова произошла деионизация разрядного канала, E снова возросла примерно до 9 *кв/мм*. Этого оказалось достаточно для развития пробоя *3* и т. д. Нечто подобное наблюдалось и при пробое жидкостей. Данные о напряженностях последовательных пробоев и о промежутках времени между ними по осц. *1* (рис. 1-3) приведены в табл. 1-4.

Все пробои, как видно из табл. 1-4, происходили при напряженности поля 7,5—10,4 *кв/мм*. Промежуток времени между двумя последовательными пробоями увеличивался от 13 до 24 *мксек*.

После следующих друг за другом пробоев *1—7* все же не произошло образование хорошо проводящего разрядного канала. Это

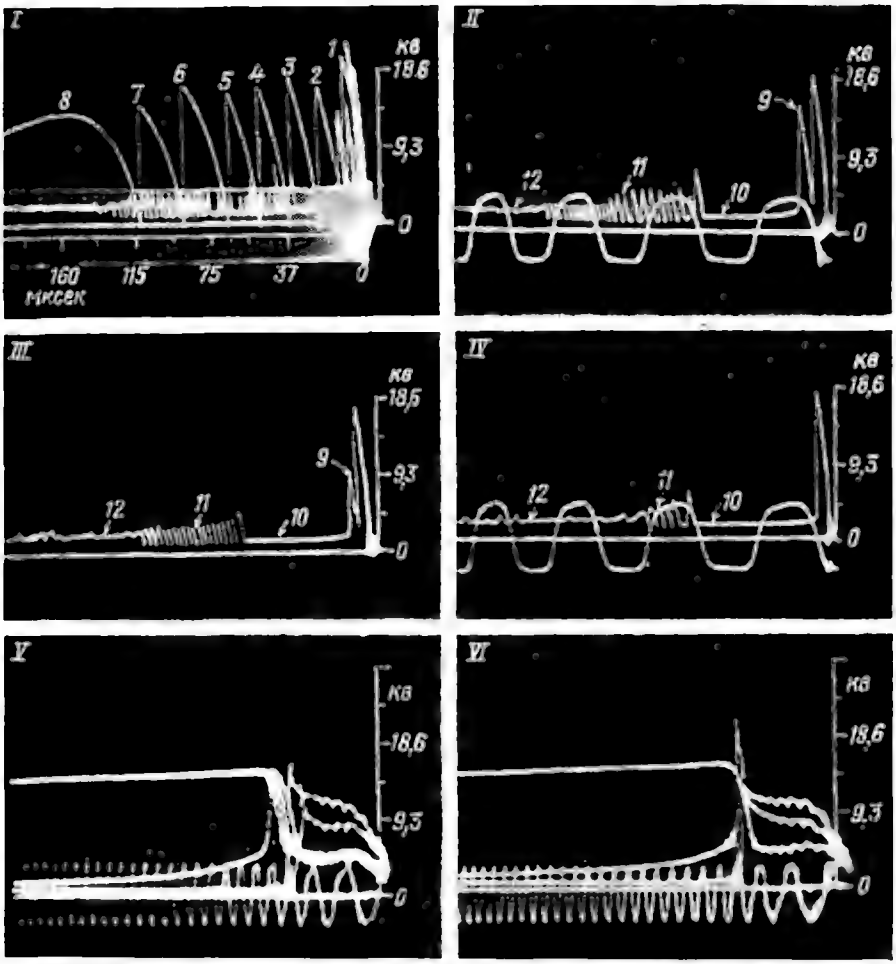


Рис. 1-3. Осциллограммы пробоя образцов из титано-циркониевой керамики Т-20

можно видеть по подъему напряжения *8* (рис. 1-3). Электрическая прочность после стольких пробоев при небольших разрядных токах восстановилась. На этот же образец было подано еще несколько импульсов. Пробои записаны на той же осц. *1* (рис. 1-3). Поэтому получилась сложная и запутанная картина. Чтобы можно было более определенно судить о происходящих изменениях при пробое, сле-

Таблица 1-4

Цифровые данные к осциллограмме *I* (рис. 1-3)

Номера следующих друг за другом пробоев при подаче одного импульса	$E_{пр}$, *кв/мм*	Последующие пробои	Время между последующими пробоями, *мксек*
1	10,4	1—2	13
2	8,6	2—3	14,5
3	9,0	3—4	15,0
4	8,7	4—5	16,0
5	8,2	5—6	22,0
6	8,6	6—7	24,0
7	7,5	—	—

дующие осциллограммы записывались только при подаче на образцы одного импульса (рис. 1-3).

На осц. *II* записан только первый пробой образца из Т-20. За время действия одного импульса здесь серия последовательных разрядов, как на осц. *I*, не сформировалась, а имел место только еще повторный пробой *9* и группа мелких разрядов *11* при небольших *E*. Далее напряжение импульса было подано на тот же, уже пробитый образец, но запись произведена на осц. *III*. На дважды пробитый образец при подаче двух импульсов был подан еще и третий, а запись произведена отдельно на осц. *IV*. Период градуировочных по времени синусоидальных колебаний на осц. *II* и *IV* равен 50 *мксек*. При такой же развертке по времени записана и осц. *III*, но для наглядности синусоида здесь не наносилась.

Таблица 1-5

Пояснения к осциллограммам *II—IV*
(рис. 1-3)
Толщина образцов 1,85 *мм*

Осциллограмма	$E_{пр}$ первого пробоя, *кв/мм*	Продолжительность существования режимов, *мксек*	
		10	11
II	10,3	41	80
II 9	8,5	—	—
III	9,5	46	50
III 9	6,0	—	—
IV	9,8	52	20

Из осц. *II—IV* (рис. 1-3) и табл. 1-5 видно, что электрическая прочность образцов после трех пробоев в значительной мере восстанавливалась, но в разрядном канале происходили и необратимые изменения. О них можно судить по амплитуде повторных пробоев в течение действия одного импульса (пробой *9*). При третьей подаче напряжения таких повторных пробоев совсем не было (осц. *IV*). На всех трех осциллограммах зафиксированы своеобразные режимы *10*, *11* и *12*. Характер их в общем схож, но хорошо заметно, что длительность существования, например серии разрядов *11*, постепенно уменьшалась.

После повторного пробоя *9* (см. осц. *II*) напряжение снизилось до 2,3 *кв* и в течение 41 *мсек* изменялось очень мало (режим *10*). По истечении указанного срока произошла резкая деионизация. При возрастании E до 4,3 *кв/мм* сформировался разряд, а затем их образовалась целая серия при нескольких меньших E (см. *11* на осц. *II*, рис. 1-3). Такого рода разряды продолжались 80 *мксек*. После их прекращения установился режим *12* с небольшими колебаниями напряжения.

Из табл. 1-5 видно, что продолжительность режима *10* в промежутке между первым и третьим пробоями увеличилась, а режима *11* — уменьшилась. При значительном ограничении разрядного тока после образования стримера здесь, видимо, происходил массовый захват электронов акцепторными центрами. Разряд прекращался, а канал быстро деионизировался и следовал новый пробой. За последующий отрезок времени разрядный канал сравнительно длительное время не деионизировался, его электрическое сопротивление изменялось мало. Можно предположить, что все последующие изменения напряжения на пробитом образце обусловливались особенностями разрядов преимущественно в газовой среде канала. Ориентировочно ток, при котором возможно существование стабильного режима *10*, можно определить из уравнений для эквивалентной схемы на рис. 1-4, где r_x — сопротивление разрядного канала;

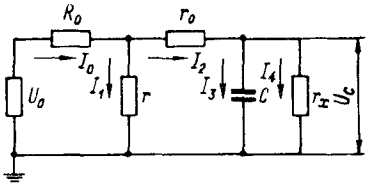


Рис. 1-4. Схема замещения для подсчета разрядного тока в режиме 10 (см. рис. 1-3, осц. *II—IV*)

$$I_4 = \frac{U_C}{r_x}; \quad I_3 = C\frac{dU_C}{d\tau}; \quad I_0 = I_1 + I_2;$$

$$I_2 = I_3 + I_4; \quad rI_1 = r_0 I_2 + U_C \text{ и } U_0(\tau) = R_0 I_0 + rI_1.$$

Из этих уравнений для r_x можно написать:

$$r_x = \frac{AU_C}{rU_0(\tau) - CA\dfrac{dU_C}{d\tau} - (R_0 + r)U_C},$$

где $A = R_0 r_0 + R_0 r + r r_0$. Напряжение U_C режима *10*, как замечалось, почти не изменяется, поэтому $\dfrac{dU_C}{d\tau} = 0$ и

$$r_x = \frac{AU_C}{rU_0(\tau) - (R_0 + r)U_C}.$$

Режим *10* занимает значительное время (~ 41 *мсек*), за которое $U_0(\tau)$ несколько изменяется. Соответствующие данные приводятся в табл. 1-6. Там же приводятся расчетные величины r_x и тока разряда, протекавшего через канал, за время этого режима. Из табл. 1-6 видно, что сопротивление разрядного канала за время ре-

жима *10* практически оставалось постоянным и что разряд в керамике Т-20 мог существовать при токах в несколько десятков миллиампер. Термический эффект при этом мог играть существенную роль только в том случае, если диаметр канала был мал, а плотность тока значительна. Высокая температура в канале способствовала диссоциации молекул окислов.

Таблица 1-6

Цифровые данные об изменениях величин U_0, r_x и I_4 для режимов *10* (см. осц. на рис. 1-3) в зависимости от времени при отсчете его от начала подачи импульса

Время от нуля, *мксек*	U_0, *кв*	Сопротивления разрядного канала r_x, *ом*	Ток разряда I_4, *а*
16	2,5	$6{,}9 \cdot 10^4$	0,040
20	2,3	$5{,}8 \cdot 10^4$	0,039
43	2,0	$6{,}4 \cdot 10^4$	0,031
57	1,9	$7{,}1 \cdot 10^4$	0,027

Освободившиеся ионы кислорода могли образовать как бы газовую атмосферу, в которой и происходили частые разряды режима *11* (рис. 1-3). Удлинение режима *10* и укорочение режима *11* при увеличении числа последующих пробоев одного и того же образца должно определяться многими явлениями в разрядном канале: изменением газовой атмосферы, степенью ионизации, интенсивностью рекомбинационных процессов, образованием ионов или объемных зарядов и т. д.

При небольших ограничениях разрядного тока электрическая прочность образцов из Т-20 после первого пробоя не восстанавливается. Такого рода пробои зафиксированы на осц. *V* и *VI* (рис. 1-3). Пробои производились по схеме рис. 1-1, *в*. По осц. *V* можно сделать заключение о том, что вероятность пробоя возрастет с увеличением числа поданных на образец импульсов. В данном случае пробой произошел только после четырехкратной подачи импульса с неизменной амплитудой на один и тот же образец. Средняя пробивная напряженность образцов получилась равной 10,5 *кв/мм*.

О закономерностях изменения со временем сопротивления разрядного канала при пробое таких образцов сообщается в [1—9].

1-3. Статистическое запаздывание и частичные пробои образцов из рутиловой керамики.

В рутиловой керамике преобладает кристаллическая фаза рутила TiO_2. Приведенные ниже данные получены при испытании образцов из рутиловой керамики Т=80 следующего состава:

Окислы	TiO_2	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	BaO	MgO	$Na_2O + K_2O$
Количество, %	89,72	3,95	3,63	1,95	0,41	0,25	0,05	0,04

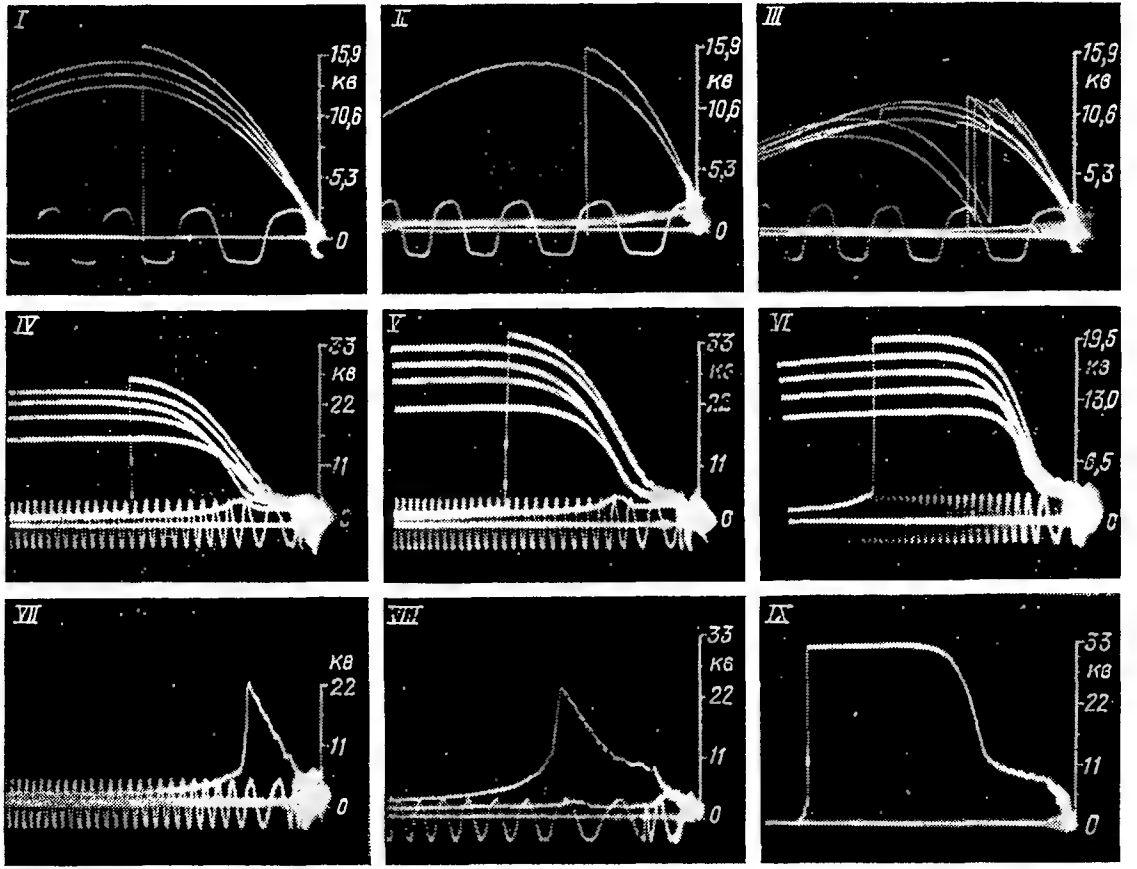


Рис. 1-5. Осциллограммы пробоя образцов из рутиловой керамики Т-80 при 20° С

Опыты проводились по схемам, представленным на рис. 1-1 [1-10]. Размеры дисков, способ приготовления к испытаниям, предварительная проверка на качество спекания, нанесение электродов вжиганием серебра были такими же, как и при испытаниях образцов из УФ-46 и Т-20. При неизменных условиях пробивались партии по 7—13 образцов. Воспроизводимость осциллограмм в пределах статистического разброса получалась удовлетворительной.

На рис. 1-5 представлены наиболее характерные осциллограммы пробоя образцов при различной крутизне нарастания амплитуды импульсного напряжения. Осц. *IX* — градуировочная. Она снята при пробое воздушного промежутка 10 *мм* между стандартными шарами диаметром 62,5 *мм*. Цифровой материал, относящийся к этим осциллограммам, сведен в табл. 1-7.

Таблица 1-7

Цифровые данные к осциллограммам на рис. 1-5

Осциллограмма	Толщина образцов, *мм*	$E_{пр}$, *кв/мм*		Время, *мксек*		Частота градуировочных по времени синусоидальных колебаний на оси абсцисс осциллограмм, *мксек*	Схемы, по которым производилось осциллографирование
		первый пробой	второй пробой	от нуля до начала формирования пробоя	формирования пробоя		
I	1,56	10,7	-	~100	—	50	Рис. 1-1, *а*
II	1,33	12,0	1,3	~65	—	50	$r_0 = 3{,}2 \cdot 10^5$ *ом*
III	1,22	10,0	0,9	—	—	50	$r_0 = 5 \cdot 10^5$ *ом*
IV	2,26	11,7	1,5	5,8	0,01—0,02	2	Рис. 1-1, *б*
V	2,54	14,0	1,3	6,2	0,01—0,02	2	»
VI	2,00	10,0	-	10,3	0,01—0,02	2	»
VII	2,44	9,5	—	2,2	0,15	0,45	Рис. 1-1, *в*
VIII	2,50	9,5	1,7	1,7	0,5—0,55	0,45	$R = 167$ *ом*

Средняя пробивная напряженность Т-80 получилась равной 11 *кв/мм*. То же и при постоянном напряжении. В отличие от некоторых других керамических материалов у Т-80 хорошо проводящий мостик образуется сразу же после первого пробоя. При повторных пробоях (см. табл. 1-7) $E_{пр} = 0{,}9 \div 1{,}7$ *кв/мм*. Следовательно, электроизоляционные свойства у пробитых образцов практически не восстанавливаются. Возможно, что при первом пробое в области разрядного канала резко нарушается стехиометрическое соотношение в кристаллических ячейках или образуется мостик из восстановленных металлических атомов.

Напряжение при испытании образцов также постепенно повышалось до пробоя. Осц. *I* *III* записаны при такой развертке по времени, при которой сравнительно длительное время можно было наблюдать за подъемом и спадом амплитуды импульса, чтобы проследить за возможным появлением частичных разрядов на большей части импульсной волны. Предварительные опыты показали, что у большинства образцов пробои формируются без предварительных частичных пробоев (осц. *I* рис. 1-5). У некоторых образцов эти

ЭКЗЕМПЛЯР

пробои еле уловимы (осц. *II*), но в отдельных случаях они хорошо различаются (осц. *III*). По величине снижения напряжения они почти равноценны полному пробою. Характерным здесь является то обстоятельство, что после каждого разряда электрическая прочность образцов почти полностью восстанавливалась. При повторной подаче импульса на тот же образец следовал новый почти полный пробой, но перед ним наблюдались небольшие частичные разряды с падением напряжения 0,6÷1,0 *кв*.

Возможно, что в такого рода редко встречающихся дисках присутствовали случайные примеси, сообщавшие керамике в отношении динамики пробоя особые свойства. Но не исключено также, что образование канала происходило только по поверхности раздела кристаллических ячеек и стекловидных прослоек с наибольшей концентрацией акцепторных уровней поверхностного типа. В результате интенсивного захвата электронов развитие пробоя энергично подавлялось. Частичные пробои наблюдались и в изоляции микалент.

У образцов из массы Т-80 можно отметить еще одну особенность в отношении времени статистического запаздывания пробоя. По осц. *VI* (рис. 1-5) оно равно примерно 25 *мксек*. Столь большое для керамических материалов запаздывание в развитии пробоя можно объяснить интенсивным захватом лавин электронов акцепторными центрами.

На линиях среза (момент пробоя) у осц. *IV—VI* (рис. 1-5) хорошо различаются два утолщения. Они свидетельствуют о том, что при развитии пробоя дважды происходило торможение. То же обычно наблюдается и при пробоях воздушных промежутков, как это видно по осц. *IX*. Такого рода торможение, связанное с возрастанием электрического сопротивления разрядного канала, можно объяснить действием объемного положительного заряда, появляющегося после сквозного прохождения электронных лавин. При увеличении крутизны нарастания амплитуды импульса появляется торможение иного рода в виде общего замедления процесса развития в его завершающей стадии. Общее время формирования пробоя поэтому удлиняется (см. табл. 1-7). Величина $E_{пр}$ при этом несколько уменьшается.

На рис. 1-6 приведены осциллограммы пробоя таких же образцов из Т-80, но при сравнительно резком нарастании амплитуды импульса. Пробои производились при $R=0$ (рис. 1-1, *в*). Здесь, как и в случае пробоя образцов из УФ-46, снова записано предпробивное снижение напряжения. Данные о некоторых параметрах этого снижения приводятся в табл. 1-8. Из табл. 1-8 видно, что время формирования пробоя при предпробивных срезах напряжения увеличивалось до нескольких долей микросекунд. Пробивная же напряженность заметно снижалась.

Динамика развития пробоя образцов из Т-80 при сравнительно крутых нарастаниях амплитуды импульса оказалась в основных чертах такой же, как и у УФ-46. Видимо, и причины, вызывавшие появление предпробивных срезов напряжения, были такими же.

Суммируя изложенное в этой главе, можно отметить, что особенности в развитии пробоев образцов из радиокерамических масс, различных по химическому составу и структуре, могут быть объяснены совокупностью нескольких факторов. Основным из них является захват электронов многочисленными акцепторными центрами в дефектах структуры кристаллических ячеек и на их поверхностях. Вторым важным фактором можно считать холодную эмиссию электронов с микроскопических серебряных выступов на катоде. Что же

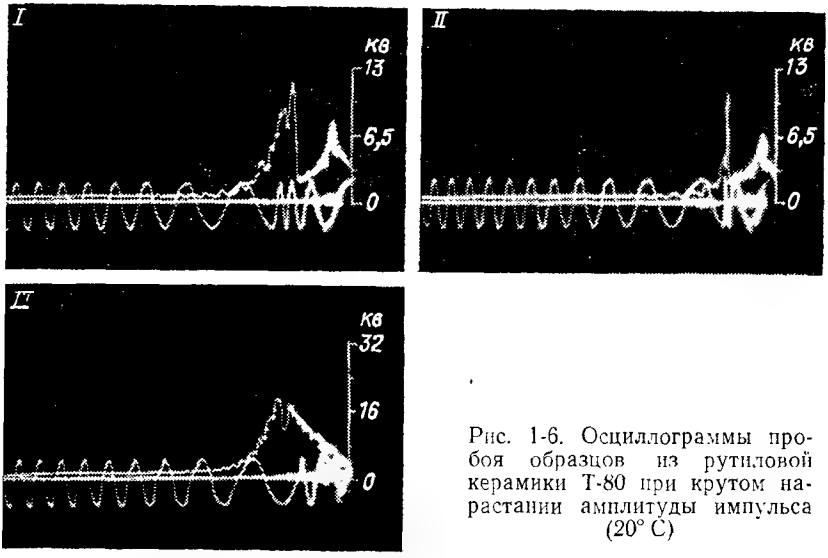


Рис. 1-6. Осциллограммы пробоя образцов из рутиловой керамики Т-80 при крутом нарастании амплитуды импульса (20° С)

касается послепробивных процессов после сформирования разрядного канала, то динамика их в основном, видимо, определяется термоионизацией и образованием газовой атмосферы в канале. Все эти факторы связаны с химическим составом керамики и ее структурой.

В явлении электрического пробоя керамических диэлектриков можно различить три стадии. Первая из них — предпробивная.

Таблица 1-8

Цифровые данные к осциллограммам на рис. 1-6

Осциллограмма	Толщина образцов, *мм*	Напряженность *E*, *кв/мм*			Время, *мксек*		
		начала снижения	конца снижения	пробивная	от нуля до начала снижения	снижения	формирования
I	1,25	6,2	1,6	9,4	0,3	0,5	0,7
II	1,30	5,0	1,5	8,3	0,3	0,5	0,6
III	2,15	8,2	5,2	9,0	0,8	0,04	0,28

Во время нарастания напряжения до пробивного, при некотором E начинается ударная ионизация с образованием электронных лавин. Но многочисленные центры захвата электронов подавляют развивающийся пробой.

При дальнейшем повышении напряжения генерирование электронов начинает преобладать над их убылью. Образуется стример и начинается прогрессивное развитие пробоя. Эту стадию можно назвать второй. Опыты показывают, что в некоторых случаях разряд может быть прерван и в этой стадии.

Почти всегда после завершения пробоя при импульсном напряжении и особенно при некотором ограничении разрядного тока напряжение не спадает до нуля и в разрядном канале еще длительное время происходят послепробивные процессы. В отдельных случаях они проявляются как многочисленные разряды при сравнительно небольших E, видимо, в образующейся газовой атмосфере. Эту стадию можно назвать послепробивной или третьей. Она может быть выделена при пробое многих диэлектриков и особенно при некотором ограничении разрядного тока, но на нее часто не обращается внимания.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

2-1. Закономерности изменения пробивной напряженности радиокерамических материалов в широком диапазоне температур

При использовании различного рода изделий из радиокерамических материалов важным фактором является зависимость их пробивной напряженности от температуры. Эта зависимость определяется химическим составом диэлектрика и его структурой.

Ниже приведены опытные данные зависимости $E_{пр}$ от температуры, полученные автором для образцов из корундовой керамики (УФ-46), муллитовой (РФ), радиостеатитовой (Б-17 и СЦ-4), корундо-муллитовой (КМ-1), титано-циркониевой (Т-20), шпинели (Ш-15), рутиловой (Т-80), перовскитовой (Т-150), титано-никелевой (ТКР-а) и сегнетокерамической Т-7500. В основном эти данные получены при постоянном напряжении и только небольшая часть — при импульсном.

Пробивались образцы заводского изготовления. Форма их показана на рис. 1-1, *г*. Ширина дисков $m = 80 \div 90$ *мм*, толщина $k = 8 \div 9$ *мм*, а расстояние между электродами $n = 1{,}1 \div 1{,}5$ *мм*. Электроды наносились троекратным вжиганием серебра и каждый образец предварительно испытывался на качество спекаемости измерением $\operatorname{tg}\delta$ до и после кипячения в дистиллированной воде. При одинаковых условиях пробивалось 8—12 образцов. Напряжение в течение 30 *сек* поднималось от нуля до пробивного.

Данные о химическом составе образцов из УФ-46, Т-20 и Т-80 приведены в гл. 1, а о некоторых других исследованиях керамических материалов — в табл. 2-1.

Таблица 2-1

Химический состав керамических материалов

Материал	Содержание окислов, % *										
	Al_2O_3	SiO_2	BaO	CaO	MgO	TiO_2	$Na_2O + K_2O$	Fe_2O_3	SrO	ZrO_2	B_2O_3
РФ	~29,50	~58,30	~8,25	1,58	0,23	0,85	0,92	—	—	—	—
Б-17	1,86	~54,80	17,90	0,03	~29,10	0,05	0,30	0,41	1,88	3,75	
КМ-1	~59,40	~28,40	6,65	2,14	—	0,33	1,26	0,22	—	1,51	—
Ш 15	~60,20	8,75	2,16	0,49	21,0	0,70	0,37	0,31	—	2,50	3,52
Т-150	—	—	—	40,8	—	58,1	—	—	1,10	—	—

* Некоторые цифры указаны приближенно.

Стеатит СЦ-4 по химическому составу отличается от Б-17 только одним окислом. Вместо ZrO_2 в состав СЦ-4 введен ZnO. Керамический материал ТКР-а с $\varepsilon = 17 \div 18$ в основном содержит TiO_2 ($\sim 48\%$) и NiO ($\sim 42\%$), а материал Т-7500 — титанат бария (~ 70 вес. ч.), титанат кальция (~ 10 вес. ч) и титанат стронция (~ 20 вес. ч.).

На рис. 2-1 и 2-2 представлены кривые зависимости $E_{пр}$ от температуры для образцов из перечисленных выше керамических материалов. Из рис. 2-1 видно, что при $t = 20°$ С наибольшее $E_{пр} \approx \approx 30$ *кв/мм* имеют образцы из РФ. Это значение не меняется до $t \approx 170°$ С. При более высоких температурах начинается крутой спад $E_{пр}$ (кривая *1*). У радиофарфора диэлектрические потери больше, чем у других перечисленных выше материалов.

Менее резкое снижение $E_{пр}$ при повышении температуры найдено у образцов из Б-17 (кривая *2*, рис. 2-1). Наиболее же термостабильным материалом по отношению к $E_{пр}$ оказалась шпинель (кривая *3*). Пробивная напряженность ее не изменяется в температурном диапазоне — $50 \div +400°$ С. Для сравнения была приготовлена еще одна партия образцов такого же химического состава, но из менее качественного сырья. Значения $E_{пр}$ у этих образцов снизились (кривая *4*), но термостабильность уменьшилась лишь немного.

Испытывались также две партии образцов из УФ-46. Приготовлены они были по одной и той же технологии, но из сырьевых материалов различного качества. Термостабильность этих образцов по отношению к $E_{пр}$ оказалась сравнительно небольшой, $-50 \div +150°$ С (кривые *5* и *6*, рис. 2-1). Значения $E_{пр}$ у образцов из Т-150 оказались неизменными в температурном диапазоне $-50 \div +250°$ С (кривые *7* и *8*, рис. 2-1). Эта керамическая масса с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \approx 150$ более термостабильна, но значения ее $E_{пр}$ сравнительно невелики.

Кривые рис. 2-1 показывают, что радиокерамические материалы можно характеризовать критической температурой, при которой начинается снижение $E_{пр}$.

Зависимость $E_{пр}=f(t)$ для некоторых других керамических диэлектриков при температуре 20÷450° С представлена кривыми на рис. 2-2. Здесь можно обратить внимание на кривую *1* — для образ-

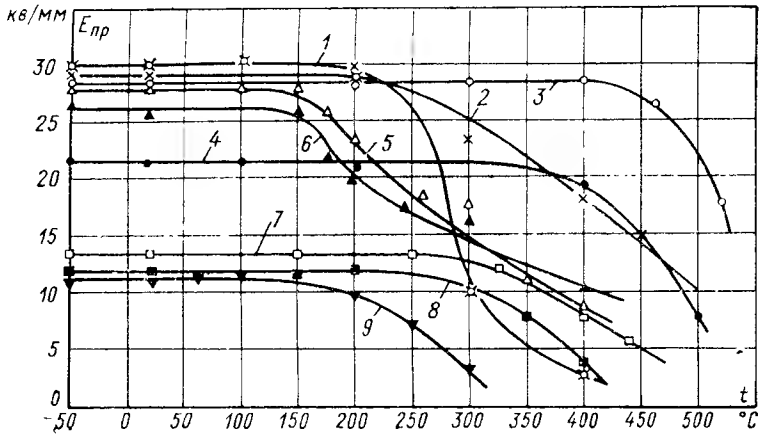


Рис. 2-1. Зависимость пробивной напряженности радиокерамических образцов от температуры

1 — РФ; *2* — Б-17; *3* и *4* — Ш-15; *5* и *6* — УФ-46; *7* и *8* — Т-150; *9* — Т-80

цов из КМ-1: среднее значение пробивной напряженности при $t=$ $=20°$ С равно 45 *кв/мм*. Кривая *2* относится к образцам из стеатитовой массы СЦ-4. Снижение значений $E_{пр}$ здесь начинается с $t\approx$ $\approx 150°$ С. Качество этих образцов оказалось значительно хуже, чем образцов из Б-17. Несомненно, в этом «повинен» окисел ZnO, введенный в материал СЦ-4 вместо ZrO_2. Следует обратить внимание на то, что одним из основных окислов у этих керамических материалов является MgO.

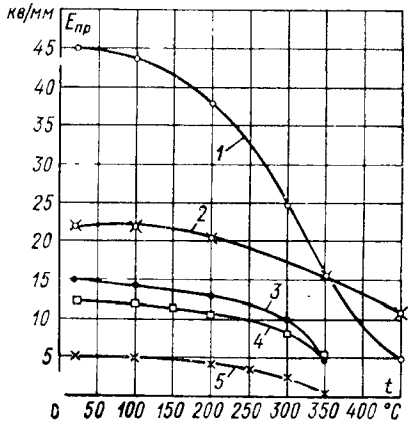


Рис. 2-2. Зависимость пробивной напряженности радиокерамических образцов от температуры

1 — образцы из корундо-муллитового материала КМ-1; *2* — образцы из стеатита СЦ-4; *3* — из титано-никелевого материала ТКР-а; *4* — из титано-циркониевого материала Т-20; *5* — из сегнетокерамического материала Т-7500

По зависимости $E_{пр}=f(t)$ образцы из керамических материалов ТКР-а (кривая *3*) и Т-20 (кривая *4*) имеют определенное сходство. Только значения $E_{пр}$ у ТКР-а несколько выше. Пробивная напряженность у сегнетокерамического материала Т-7500 оказалась вообще невелика (кривая *5*). При возрастании температуры эта напряженность непрерывно снижается почти до нуля.

В области температур, где у образцов значения $E_{пр}$=const, наблюдается электрическая форма пробоя. Удельное объемное сопротивление образцов в этих диапазонах температур снижается на несколько порядков.

О значениях пробивной напряженности $E_{пр}$ при постоянном напряжении и удельном объемом сопротивлении ρ при t=20° С, а также о критической температуре $t_{кр}$, при которой начинается снижение электрической прочности, можно получить представление из табл. 2-2. Форма пробоя при $t>t_{кр}$, наиболее вероятно, тепловая.

При импульсном напряжении данные о $E_{пр}$ получены только для t=400° С. Из рис. 2-1 и 2-2 видно, что при постоянном напряжении и t=400° С значения $E_{пр}$ у всех исследованных диэлектриков, кроме Ш-15 и Б-17, сравнительно малы. При импульсном же напряжении они оказались значительно выше, как об этом можно судить по осциллограммам пробоев образцов из УФ-46, РФ и Т-80 на рис. 2-3 и по данным табл. 2-3.

В случае постоянного напряжения при той же температуре у образцов из УФ-46 $E_{пр}$=6 *кв/мм*, у РФ $E_{пр}$=3 *кв/мм*, а у тикондовых образцов из массы Т-80 $E_{пр}\approx 0$. При фронте волны меньше

Таблица 2-2

Электрические свойства образцов из различных радиокерамических материалов при t = 20° С

Материал	$E_{пр}$, *кв/мм*	$t_{кр}$, °С	ρ, *ом·см*	Материал	$E_{пр}$, *кв/мм*	$t_{кр}$, °С	ρ, *ом·см*
КМ-1	45,0	~50	$3\cdot10^{5}$	ТКР-а	15,0	30	$1\cdot10^{4}$
РФ	30,0	180	$1{,}3\cdot10^{16}$	Т-150	13,5	250	$3\cdot10^{13}$
Б-17	29,0	220	$8\cdot10^{7}$	Т-20	12,5	50	—
Ш-15	28,5	~400	$4\cdot10^{4}$	Т-80	11,8	120	$5\cdot10^{13}$
УФ-46	27,5	150	$4\cdot10^{15}$	Т-7500	5,0	100	$5\cdot10^{13}$
СЦ 4	22,5	150	$3\cdot10^{13}$				

Таблица 2-3

Пояснения к осциллограммам (рис. 2-3) пробоя керамических образцов при t = 400° С

Осциллограмма	Материал	Толщина образцов, *мм*	$E_{пр}$, *кв/мм*	Время, *мксек*	
				от нуля до начала формирования пробоя	формирования пробоя
I	УФ-46	1,36	16,0	2,5	0,09
II	УФ-46	1,49	15,0	0,7	0,40
III	РФ	1,6 и 1,56	11,5 и 12,0	3,0 и 2,6	0,30
IV	Т-80	1,4 и 1,44	5,5 и 6,7	2,7 и 3,5	0,30
V	Т-80	2,2 и 2,35	7,5 и 8,0	1,6	0,50
VI	Т-80	2,5	8,3	0,6	0,50

микросекунды тоже наблюдается предпробивной срез напряжения (рис. 2-3).

Некоторые данные относительно электрических свойств стеатитовых материалов при повышенных температурах приводятся в [2-1].

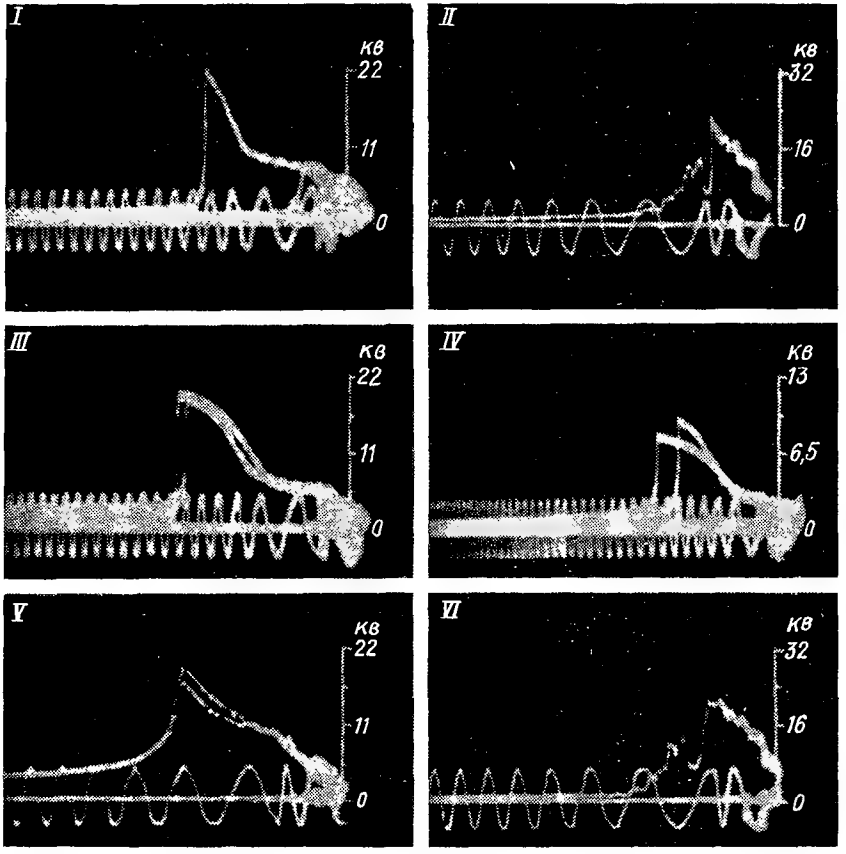


Рис. 2-3. Осциллограммы пробоя радиокерамических диэлектриков при 400° С

Сведения о влиянии возжженного металла электродов на электрическую прочность некоторых керамических диэлектриков приводятся в [2-2].

2-2. Величины пробивных напряженностей радиокерамических диэлектриков при высокой частоте и различных температурах

Опытным путем было выяснено, что в температурном диапазоне 20÷230° С и частотах от 100 *кгц* до 1 *Мгц* механизм пробоя некоторых керамических диэлектриков не тепловой, но и не собственно

электрический. Некоторые данные о $E_{пр}$ при высокочастотном напряжении у керамических диэлектриков приводятся в [2-3].

Опытный материал дает представление о зависимости $E_{пр}$ от температуры при $f=1{,}5$ *Мгц* у тех же радиокерамических диэлектриков, для которых приводились величины $E_{пр}$ при импульсном и постоянном напряжениях (табл. 2-2 и 2-3).

Форма опытных образцов и их размеры показаны на рис. 2-4. Электроды с закругленными краями 7 наносились обычным троекратным вжиганием серебра при $t=800°$ С. Серебро захватывало и закругления. Область серебрения на рис. 2-4 (врезка) помечена точками. Стенки же цилиндра 8 служили закраинами для предотвращения перекрытий по поверхности. Предварительно все партии опытных образцов испытывались на качество спекаемости измерением tg δ до и после кипячения в дистиллированной воде [2-4]. Напряжение высокой частоты от нуля до пробивного повышалось в течение 5—8 *сек*. Температура изменялась от 20 до 450° С. При той же частоте $f=1{,}5$ *Мгц* и $t=20°$ С у образцов были измерены значения tg δ:

Радиокерамический материал	Значения tg δ	Радиокерамический материал	Значения tg δ
УФ-46	$(3{,}9—4)\cdot 10^{-4}$	Т-20	$(2—2{,}7)\cdot 10^{-3}$
РФ (I)	$(2{,}7—3)\cdot 10^{-3}$	Т-80 (I)	$(1{,}4—1{,}7)\cdot 10^{-4}$
РФ (II)	$(2{,}9—4)\cdot 10^{-3}$	Т-80 (II)	$(1{,}3—2{,}2)\cdot 10^{-4}$
Б-17	$(6{,}2-7)\cdot 10^{-4}$	Т-150 (I)	$(2{,}2—2{,}4)\cdot 10^{-3}$
Ш-15	$(8—8{,}2)\cdot 10^{-4}$	Т-150 (II)	$(1{,}7—2{,}8)\cdot 10^{-4}$
		Т-150 (III)	$3\cdot 10^{-4}$

Были испытаны две партии образцов из РФ. Значения tg δ у них мало различались, но величина $E_{пр}$ при постоянном напряжении у партии I равнялась 30 *кв/мм*, а у партии II — только 19 *кв/мм* (разное качество сырья). У партии I образцов из Т-80 $E_{пр}=14{,}4$ *кв/мм*, а у партии II — 17 *кв/мм*. То же и в отношении партий I, II и III из Т-150. Величины $E_{пр}$ при постоянном напряжении соответственно равнялись 13, 12 и 16 *кв мм*. Кроме того, у образцов I партии tg δ был больше почти на порядок, чем у остальных двух партий.

Величины $E_{пр}=f(t)$ при частоте 1,5 *Мгц* приводятся на рис. 2-4 и 2-5. У образцов из УФ-46 электрическая прочность оказалась сравнительно высокой и при 180° С. При меньших температурах происходили перекрытия по закраине. Из рисунков видно, что при повышении температуры значения $E_{пр}$ непрерывно снижаются даже у таких термостойких материалов, как Б-17 и Ш-17. У партии образцов из РФ с более низкими значениями $E_{пр}$ при постоянном напряжении получалось такое же соотношение и при частоте 1,5 *Мгц*. То же самое оказалось и у образцов из Т-80 и Т-150; исключением из этого правила является УФ-46. При постоянном напряжении величина $E_{пр}$ у него такая же, как и у РФ, но при $f=1{,}5$ *Мгц* значительно выше.

Уже отмечалось, что у одной партии образцов из Т-150 (I) значения tg δ были примерно на порядок выше (см. кривую *3* на рис. 2-5). Но величины $E_{пр}$ у этих образцов оказались не самыми

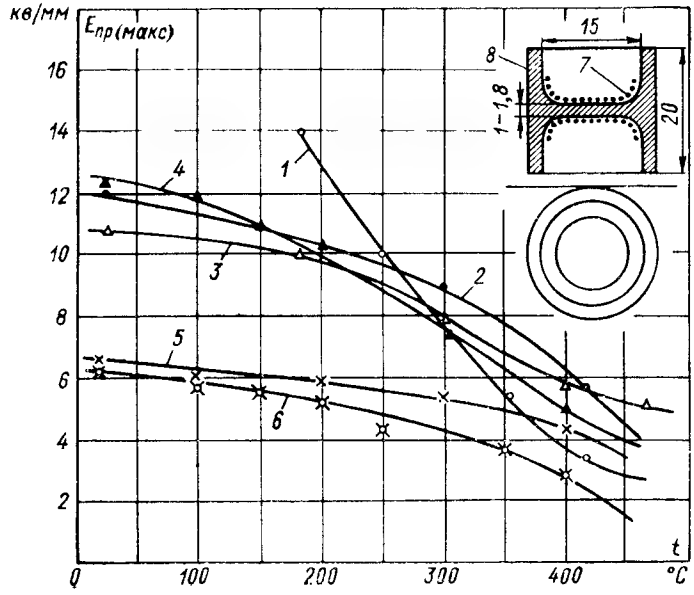


Рис. 2-4. Зависимость пробивной напряженности радиокерамических диэлектриков от температуры при частоте 1,5 *Мгц*

1 — УФ-46; *2* — Б-17; *3* — Ш-15; *4* — РФ (*I*); *5* — РФ (*II*); *6* — Т-20

низкими. Кривая *4* рис. 2-5 с наименьшими $E_{пр}$ построена для образцов с относительно малыми диэлектрическими потерями. Из этого следует, что они не всегда являются основным фактором, определяющим величину $E_{пр}$.

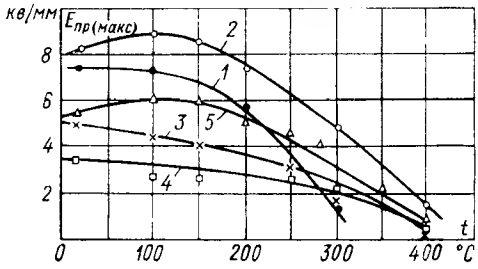


Рис. 2-5. Зависимость пробивной напряженности радиокерамических материалов от температуры при $f=1{,}5$ *Мгц*

1 — Т 80 (*I*); *2* — Т 80 (*II*); *3* — Т 150 (*I*); *4* — Т-150 (*II*); *5* — Т-150 (*III*)

По кривым *2* и *5* рис. 2-5 видно, что при температуре $\sim 100°$ С происходило некоторое возрастание значений $E_{пр}$. Такой ход зависимости $E_{пр}=f(t)$ найден у кристаллов KBr, но при постоянном напряжении.

Следует заметить, что электрическая прочность керамических материалов при напряжении высокой частоты зависит и от их пористости. В керамическом черепке, как известно, содержится много микроскопических газовых пор. В отдельных случаях размеры этих пор достигают долей миллиметра и даже больше.

В табл. 2-2 приводились значения температуры $t_{кр}$, выше которой форма пробоя при постоянном напряжении наиболее вероятно тепловая. Тепловая ли она в области $t > t_{кр}$ при частоте 1,5 *Мгц*? Чтобы ориентировочно ответить на этот вопрос, можно воспользоваться формулами для величин $E_{пр}$ при тепловом пробое и сравнить эти величины с опытными.

Для определения $E_{пр}$ при тепловой форме пробоя должен быть учтен поток тепла, входящий перпендикулярно к полю в плоскопараллельный слой диэлектрика площадью 1 *см*^{2} и толщиной dz, и поток тепла, выходящий из слоя, поскольку определенное количество тепла каждую секунду будет выделяться в слое от диэлектрических потерь. При коэффициенте теплопроводности диэлектрика k, его диэлектрической проницаемости ε, угле потерь δ и активной проводимости $\sigma_a = \varepsilon f \operatorname{tg}\delta/(1{,}8 \cdot 10^{12})$ можно написать

$$-k\left(\frac{dT}{dz}\right)_2 = -k\left(\frac{dT}{dz}\right)_1 + \sigma_a E^2 dz, \qquad (2\text{-}1)$$

где E — напряженность поля с частотой f и T — температура. Индексы *1* и *2* относятся к слоям диэлектрика. Из этого равенства делением на dz получим

$$k\frac{d^2T}{dz^2} + \sigma_a E^2 = 0. \qquad (2\text{-}2)$$

Подробности о граничных условиях и решении (2-2) можно найти в [1-5, стр. 415]. Предполагая, что ε не зависит от температуры, а $\operatorname{tg}\delta$ и σ изменяются по экспоненциальному закону: $\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_0 e^{aT}$ и $\sigma = \sigma_0 e^{aT}$, найдем величину $E_{пр}$ при толщине слоя диэлектрика $2h$ и постоянном напряжении:

$$E_{пр} = \frac{1}{2h}\sqrt{\frac{33{,}6k}{a\sigma_0}}\, e^{-aT^2}\varphi(c), \qquad (2\text{-}3)$$

а при переменном

$$E'_{пр} = \frac{10^6}{2h}\sqrt{\frac{60{,}5k}{a\varepsilon f \operatorname{tg}\delta_0}}\, e^{-aT^2}\varphi(c). \qquad (2\text{-}4)$$

Здесь σ_0 и $\operatorname{tg}\delta_0$ — проводимость и диэлектрические потери при 0° С.

Функция $\varphi(c)$ может быть определена из геометрических размеров образца и электродов, а также из условий охлаждения. В [1-5] в выражениях (2-3) и (2-4) функции $\varphi(c)$ приняты равными. В работе [2-5] при изложении решения этой задачи они неодинаковы, но доказывается, что при небольших толщинах диэлектрика эти функции различаются мало.

Если считать, что коэффициент a в температурной зависимости σ и $\operatorname{tg}\delta$ одинаков, то, разделив (2-3) на (2-4), получим выражение, не зависящее от температуры:

$$N \approx \frac{E_{\text{пр}}}{E'_{\text{пр}}} \approx 5{,}3 \cdot 10^{-7} \sqrt{\varepsilon f \rho_0 \operatorname{tg}\delta_0}. \qquad (2\text{-}5)$$

При выводе формул для $E_{\text{пр}}$ предполагалось, что величины σ и $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности поля не зависят (см. гл. 4), хотя можно отметить, что, например, электропроводность образцов из Т-80 заметно зависит от напряженности приложенного поля.

Для определения величин N были проведены опыты по пробою при постоянном и высокочастотном напряжениях образцов из одинаковых керамических материалов одной и той же формы при неизменных условиях охлаждения и одинаковых температурах. Были также определены $\operatorname{tg}\delta_0$ и ρ_0, но при температуре 18° С. Разница в значениях этих величин при 0° С невелика.

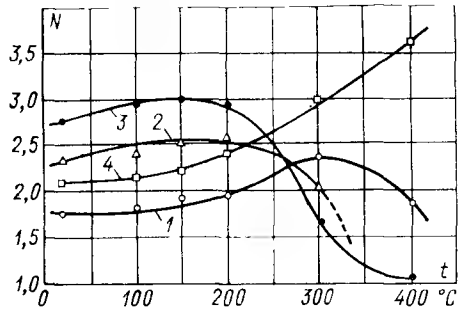


Рис. 2-6. Зависимость от температуры отношения пробивных напряженностей при постоянном напряжении и высокой частоте 1,5 *Мгц*
1 — УФ-46; *2* — Т-80; *3* — РФ; *4* — Ш-15

На рис. 2-6 приведены кривые зависимости значений N от температуры по данным опыта. Форма кривых для образцов из различных радиокерамических масс получилась не одинаковой и оказалась зависящей от температуры, особенно в области 200—400° С. Расчетные данные, например для образцов из УФ-46, сильно отличаются от опытных.

На основании кривых рис. 2-6 можно предполагать, что при температурах выше $t_{\text{кр}}$, когда механизм пробоя при постоянном напряжении наиболее вероятно тепловой, при высокой частоте он отличается от чисто теплового и, по-видимому, будет теплоэлектрическим.

Относительно теплового пробоя следует заметить, что если он осуществляется при нарушении теплового равновесия под действием приложенного напряжения, то его называют пробоем первого рода. Если же пробой произойдет еще до нарушения теплового равновесия от плавления или термического разрушения образца, то говорят о пробоях второго рода. В случае местных перегревов в электрическом поле, когда происходит перераспределение напряженности поля и слабые участки пробиваются при ударной ионизации, может идти речь о форме теплового пробоя третьего рода [2-6 и 2-7].

Образцы из некоторых керамических материалов (Т-80 и Т-150) при действии высокочастотного поля иногда раскалываются от не-

равномерного разогрева. Для таких случаев в [2-8] величина E_p определена теоретически:

$$E_p = \frac{4{,}6 \cdot 10^6}{D} \sqrt{\frac{\lambda (1-\mu)\, \sigma_2}{f \varepsilon_{cp} \operatorname{tg} \delta_{cp} \alpha M}}.$$

Здесь μ — коэффициент Пуассона; f — частота приложенного напряжения; D — толщина пластины; λ — коэффициент теплопроводности; α — коэффициент линейного расширения; σ_2 — растягивающее напряжение, при котором диэлектрик разрушается; M — модуль упругости; ε_{cp} и $\operatorname{tg} \delta_{cp}$ — значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь при средней температуре пластины. Предполагается, что электрическое поле однородно. Ионизационные процессы в порах не учитываются. Такая ионизация учтена в теории Пирятинского [2-9 и 2-10].

2-3. Электрическая прочность монокристалла Al_2O_3 прессованного стекла и ситаллов

Как диэлектрик монокристалл Al_2O_3 обладает некоторыми ценными свойствами. Пробивная напряженность его при постоянном напряжении сравнительно высока. Кроме того, под влиянием приложенного напряжения даже при высоких температурах в решетку этого монокристалла практически не проникает серебро и заметно не мигрирует по его поверхности. Многие твердые диэлектрики таких свойств не имеют.

Для определения пробивной напряженности $E_{пр}$ были использованы монокристаллы, вытянутые из расплава. В образцах высверливались лунки. Плоская сторона у полубулек полировалась. Электроды наносились на образцы распылением серебра в вакууме [2-11]. Пробой образцов производился при постоянном напряжении в трансформаторном масле. Результаты испытаний при $t = 20°$ С представлены в табл. 2 4.

Таблица 2-4

Величины пробивной напряженности $E_{пр}$ некоторых модификаций монокристалла Al_2O_3 при постоянном напряжении и $t = 20°$ С

Образцы	Толщина образцов, *мм*	$E_{пр}$, *кв/мм*
Сапфир		
№ 1	0,32	$2{,}3 \cdot 10^5$
№ 2	0,33	$2{,}1 \cdot 10^5$
№ 3	0,30	$2 \cdot 10^5$
№ 4	0,30	$2{,}26 \cdot 10^5$
Александрит		
№ 1	0,23	$2{,}07 \cdot 10^5$
№ 2	0,20	$1{,}9 \cdot 10^5$

Таблица 2-5

Пробивная напряженность $E_{пр}$ монокристалла Al_2O_3 при $t = 20°$ С и напряжении высокой частоты 1 *Мгц*

Толщина образцов, *мм*	$E_{пр}$, $кв_{эфф}/мм$
0,34	32,0
0,38	36,0
0,40	32,3

Для сапфира среднее значение $E_{пр} = 2{,}16 \cdot 10^5$ *кв/мм*, а для александрита $E_{пр} \approx 2 \cdot 10^5$ *кв/мм*.

Пробои при напряжении частотой 1 *Мгц* производились без трансформаторного масла. Средняя пробивная напряженность получилась равной около 33 *кв/мм* (табл. 2-5).

По данным [2-12] электрическая прочность монокристаллов Al_2O_3 зависит от кристаллографических направлений и при постоянном напряжении изменяется

в пределах 2,2÷3 *Мв/см*. Для поликристаллических (коммерческих) образцов Al_2O_3 толщиной 0,1 *мм* при постоянном напряжении $E_{пр}=1{,}2$ *Мв/см*. При переменном напряжении пробивная напряженность меньше. Снижается она и при увеличении пористости и, кроме того, сильно зависит от толщины образцов.

Стекло, как известно, занимает промежуточное положение между жидким и кристаллическим состоянием. При охлаждении расплава структурные элементы стекла не успевают перегруппироваться, чтобы образовать кристаллическую решетку. В силу этого оно не может считаться устойчивым. При повышении температуры процесс перегруппировки возобновляется.

В многокомпонентных стеклах по мере их нагревания, процесс перегруппировки атомов идет в направлении ассоциации полярных группировок. В энергетическом отношении наиболее стабильным является такое состояние, при котором полярные единицы, например, $Na^{+}_{2}O^{-}{}_{2}SiO_{2/2}$ и неполярные $SiO_{4/2}$ разобщаются и создают отдельные группы структурных единиц. Таким образом, происходит как бы их дифференциация. Металлические или ионогенные примеси служат центрами полярных группировок (катализирующими примесями). При последующей тепловой обработке стекла они могут быть и центрами зародышей кристаллизации. Геометрически неупорядоченные скопления однотипных структурных единиц называют аморфитами, а зародыши кристалла в центре этих образований — кристаллитами [2-13].

В отношении электрической прочности простых стекол таких, например, как кварцевое, существенным является пространственное расположение ионов относительно друг друга. Опыты показали, что $E_{пр}$ этого стекла, состоящего, как известно, только из SiO_2, при возрастании температуры в диапазоне $-70\div+0°$ С постепенно уменьшается. При больших t это снижение делается более резким. У кристаллического же кварца, состоящего тоже из SiO_2, наоборот, в температурном диапазоне $-70\div+40°$ С значения $E_{пр}$ непрерывно возрастают. При $t\approx40°$ С пробивные напряженности у обеих модификаций одинаковы.

При опытах со стеклом пирекс было замечено, что в случае повышения напряжения до определенного значения возникают предпробивные пульсации тока. Это обстоятельство указывает на развитие процессов ударной ионизации и появление электронных лавин. Нечто подобное наблюдалось и при определении зависимости $\sigma=f(E)$ в стекле.

При резко неоднородных электрических полях стекло (обычное) пробивается примерно при таких же E, как и изоляторный фарфор, но в случае однородного поля $E_{пр}$ стекол на порядок выше.

В температурном диапазоне $-200\div+80°$ С пробивная напряженность обычных стекол не зависит от температуры, а при $t>80°$ С резко снижается. Кроме того, $E_{пр}$ сильно зависит от толщины образцов.

В отношении практического применения стекла как электроизоляционного материала, однако, имеются серьезные затруднения из-за сложности обработки. Но в этом отношении, как известно, найдены особые технологические приемы, например, в изготовлении стеклотканей и прессовании стеклянного порошка. Детали сложного профиля прессуются из мелкоразмолотого стекла, а потом обжигаются. Ниже будут приведены некоторые данные о $E_{пр}$ такого рода деталей.

Были изготовлены диски следующих размеров: $m=75$ *мм*, $k=8$ *мм*, $d=30$ *мм*. а $n=2\div3$ *мм* (рис.1-1, *г*). Электроды наносились вжиганием серебра при $t=350\div400°$ С. При неизменных условиях пробивались по 5 образцов. Цифры при обработке опытных данных брались средние. Постоянное напряжение до пробивного поднималось за несколько секунд.

На рис. 2-7 приведена кривая зависимости $E_{пр}=f(t)$ для образцов, спрессованных из размолотого бутылочного стекла. Из кривой видно, что при температуре от -40 до $+20°$ С значения $E_{пр}$ снижались сравнительно медленно, а потом крутизна спада возрастала. Механизм пробоя в температурном диапазоне $-40\div+20°$ С, видимо, был не чисто тепловой. При $t\approx150°$ С пробивная напряженность $E_{пр}=8$ *кв/мм*. В диапазоне 20 : 150° С удельные объемные сопротивления образцов уменьшались приблизительно на 4 порядка.

Введением в расплавы некоторых сортов стекол высокодиспергированной двуокиси титана, соединений золота, серебра, меди и металлической платины осуществляют контролируемую кристаллизацию с равномерным распределением ее в объеме. Таким путем получается стеклокерамика — поликристаллическое твер-

дое тело. Эти материалы у нас называют ситаллами, в Америке — пирокерамом, а в ФРГ — витрокерамом. Они выгодно отличаются от стекла во многих отношениях.

Высказывалось предположение, что в предкристаллизационный период около равномерно распределенных частиц TiO_2, металлов и др. зарождаются и растут однородные по химическому составу аморфиды. При этом происходит достройка *каркаса ковалентных связей, нарушенных при расплаве. Эта достройка повышает* механические и другие свойства ситаллов [2-13].

В процессе роста аморфитов внутри них около тех же металлических примесей образуются зародыши кристаллизации. Частично закристаллизованный стекловидный материал остается прозрачным. Увеличение размеров кристаллической микрофазы делает стекло поликристаллическим телом. Иногда процесс кристаллизации протекает почти до конца, но бывают случаи, когда какое-то количество стеклофазы остается. Процесс кристаллизации можно затормозить или прервать на некоторой стадии его развития быстрым охлаждением.

По данным [2-14] у некоторых ситаллов электроизоляционные свойства лучше, чем у хороших сортов обычной керамики. Кроме того, образцы из ситаллов непроницаемы для влаги и газов, у них отсутствует пористость.

Известно, что ситаллы различаются по химическому составу. Для некоторых из них основными компонентами являются SiO_2 и Li_2O, а содержание щелочных окислов Na_2O+K_2O не превышает нескольких процентов.

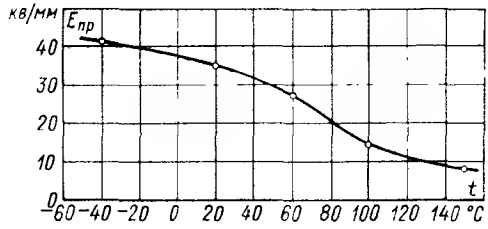


Рис. 2-7. Пробивная напряженность прессованного стекла в зависимости от температуры

Образцы из ситаллов, у которых определялась электрическая прочность, были изготовлены из следующих окислов:

Окислы	SiO_2	Al_2O_3	Li_2O	K_2O	CeO_2
Количество, %	80	4	12	3,97	0,03

При варке к этому составу добавлялось серебро и золото. Образцы различались по окраске. При добавках золота они получали розоватую окраску. Были изготовлены ситаллы с добавкой 0,02% металлического Ag (№ 1), с добавкой 0,05% Au (№ 2) и 0,27% Ag (№ 3).

Из ситалла были приготовлены большие колбы, а из них пластинки. Электроды наносились серебряной пастой с последующим прогреванием до 400° С, когда кристаллизация еще не наступала. Такие пластинки пробивались при постоянном напряжении в вазелиновом масле. Для сравнения пробивались и закристаллизованные образцы. Кристаллизация производилась при $t=800°$ С в течение 30 *мин* после облучения ультрафиолетовыми лучами. Образцы, пробитые у краев электродов, не учитывались.

Из табл. 2-6 видно, что $E_{пр}$ ситаллов в очень сильной степени зависит от толщины пластинок. При $l \approx 0{,}3$ *мм* $E_{пр}$ близка к 100 *кв/мм*. У образцов № 1 и особенно № 3 после кристаллизации $E_{пр}$ возрастает, а у № 2 этого возрастания, по-видимому, нет. У незакристаллизованных образцов № 1 при $t=300°$ С пробои происходили при напряженности ~ 1 *кв/мм*.

Удельное объемное сопротивление закристаллизованных образцов примерно на три порядка больше. Из этого следует, что увеличение $E_{пр}$ при кристаллизации, по крайней мере у образцов № 1 и № 3, в какой-то мере связано с токами сквозной проводимости, и форма пробоя, видимо, тепловая. Некоторое сомнение вызывает только ситалл № 2: у него увеличение $E_{пр}$ при кристаллизации как упоминалось, не отмечено. Видимо, форма пробоя у него теплоэлектрическая.

Сильное различие в удельном объемном сопротивлении стекла и стеклокерамики или ситалла найдено у материала системы $Li_2O - ZnO - SiO_2$. В интервале температур 20÷400° С разница доходит до 10^4 [2-15]

Таблица 2-6

Характеристики ситаллов: пробивная напряженность $E_{пр}$ при 20° С, толщина образцов, их удельное объемное сопротивление ρ

Образцы	Толщина, *мм*	$E_{пр}$, *кв мм*		ρ, *ом·см*
		мин. — макс.	средняя	
№ 1 незакристаллизованные	0,9—1,4	40—58	53	$2{,}6\cdot10^{10}$
№ 1 закристаллизованные . .	1,1—1,3	58—60	59	$1{,}9\cdot10^{13}$
№ 2 незакристаллизованные	0,32—0,37	82—98	97	$2{,}5\cdot10^{10}$
№ 2 незакристаллизованные, но более толстые	0,4—0,7	60—80	72	—
№ 2 закристаллизованные . .	0,29—0,44	76—100	90	$6\cdot10^{12}$
№ 2 закристаллизованные, но более толстые	0,87—1,07	54—63	57	—
№ 3 незакристаллизованные	0,6—0,65	56—80	67	$2{,}9\cdot10^{10}$
№ 3 закристаллизованные . .	0,43—0,72	81—92	87	—
№ 3 закристаллизованные, но более толстые	0,98—1,10	52—76	63	$4\cdot10^{13}$

Такое же увеличение ρ при полной кристаллизации найдено у многих других стекловидных материалов. Некоторые данные об изменении в бисиликате лития приводятся в [2-16]. О высоковольтных малогабаритных изоляторах из ситалла и об их электрических характеристиках сообщено в [2-17].

2-4. Некоторые закономерности пробоя полимерных пленок

Полимеры имеют большое разнообразие структурных форм, но среди них выделяют четыре главных. Одна из них называется глобулярной. Глобулы состоят из одной или многих полимерных молекул, свернутых в сферические образования. Такая форма характерна для аморфных полимеров. При увеличении жесткости молекулярных цепей или при уменьшении внутримолекулярного взаимодействия образуются выпрямленные цепи, но объединенные в пачки. Они состоят из десятков и сотен цепей. Из пачек возникают и другие структуры.

Следующая разновидность полимерных образований полосатые структуры. Они имеют сравнительно большие размеры и типичны для всех полимеров в эластичном состоянии. При соединении пачек цепей возникают более сложные образования. Если пачки складываются в слои по определенному механизму, то из слоев формируются сферолиты и единичные кристаллы. Пачки могут объединяться и в более крупные линейные агрегаты - фибриллы, которые в последующем развитии образуют тоже сферолиты и кристаллы [2-18].

Представление об основных структурных формах полимерных материалов можно получить из рис. 2-8. Глобулы представлены на микрофотографии *I*. Она снята при исследовании акриловой кислоты. Полосатые структуры, зафиксированные у аморфного бутадиенстирольного каучука, показаны на снимке *II*. На микрофото-

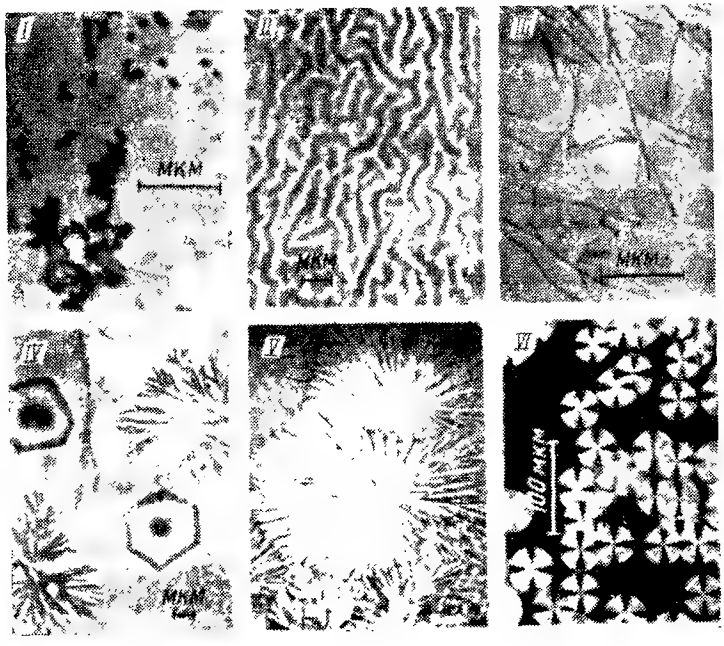


Рис. 2-8. Основные структурные формы полимерных материалов

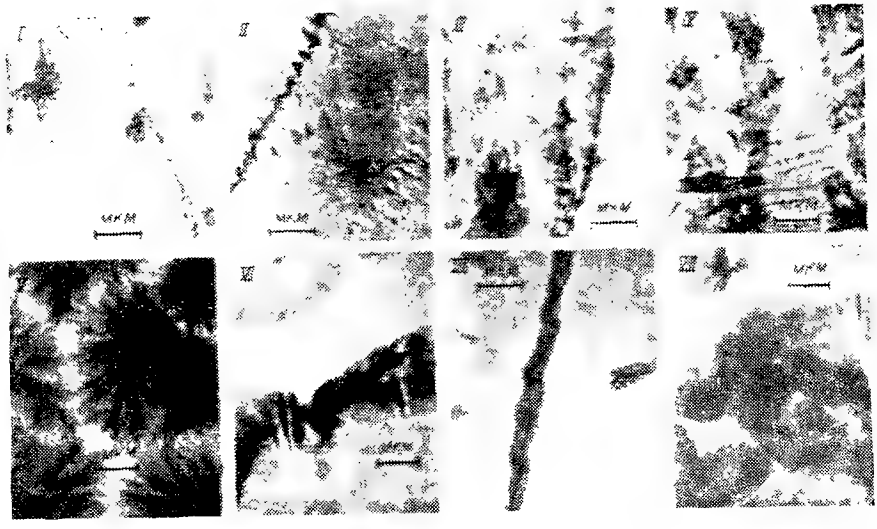


Рис. 2-9. Структурные формы полиэтилена

графии *III* представлены фибриллы пропилена, а сферолиты и кристаллы, снятые при исследовании изотактического полибутилена – на фото *IV*. Сферолитные образования на поверхности пленок из полипропилена можно видеть на микрофотографии V. На фото VI приведена структура чистого изотактического стирофлекса.

Структурные звенья полиэтилена представлены на микрофотографиях рис. 2-9: *I—IV* относятся к полиэтилену низкого давления (×11000); *V* и *VI* — высокого давления (×8000) и *VII* и *VIII* — радиационного (×8000). Снимки *I* и *II* оттенены палладием.

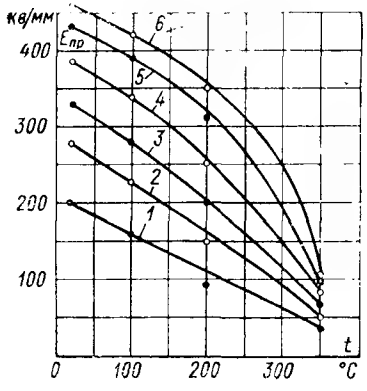


Рис. 2-10. Зависимость пробивной напряженности пленок из фторопласта-4 от температуры при постоянном напряжении. Цифрами *1—6* у кривых обозначено число слоев пленок в пакете

Одним из широко применяемых на практике полимеров является фторопласт или политетрафторэтилен $(C_2F_4)_n$. Он сравнительно термостоек и обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Температурная зависимость $E_{пр}$ пленок из этого материала ($l=30$ *мкм*) представлена кривыми на рис. 2-10. Пробивались в воздухе отдельные пакеты из 1—6 слоев пленок при электродах, создававших электрическое поле, близкое к равномерному.

Можно видеть, что $E_{пр}$ в сильной степени зависит от температуры. При $t=300°$ С влияние многослойности, а значит, и толщины делается очень малым. При увеличении количества пленок пробивная напряженность возрастала. Слабые места в изоляции при этом перекрывались. Резкое снижение $E_{пр}$ происходит при $t>200°$ С за исключением одного слоя. В этом случае зависимость $E_{пр}=f(t)$ прямолинейна [2-19].

Пленки из фторопласта, нагретые до 200° С и выше, при охлаждении часто растрескиваются. Поэтому температурные циклы со значительными повышениями и понижениями температуры должны вредно сказываться на изделиях из этого материала.

Образование хотя бы микроскопических трещин приводит к снижению $E_{пр}$ при переменном напряжении низкой и высокой частоты, потому что ионизационные процессы в трещинах и порах будут вызывать дополнительное нагревание и стимулировать эрозию (образование небольших углублений). Такое снижение $E_{пр}$ характеризуют кривые на рис. 2-11. Здесь цифровые индексы означают количество слоев (пленок). Начиная с трех слоев, значения $E_{пр}$ практически не изменяются. Пробивная напряженность этого пластика зависит также и от времени воздействия напряжения.

Пробои фторопласта-4 при высокочастотном напряжении ($f=7\cdot10^5$ *гц*) и температуре 25° С производились в различных жидкостях. Полученные данные представлены в табл. 2-7, откуда видно,

что пробивная напряженность фторопласта-4 при высокочастотном напряжении сравнительно низка (в среднем 34 *кв/мм*).

Полиэтилен с $\varepsilon \approx 2{,}2$ (измерено при $f = 1$ *кгц*) и $\rho = 10^{17}$ *ом·см* состоит из цепочечных молекул — $(CH_2 = CH_2)_n$, где n — порядка десятков тысяч. Этот эластичный материал, как хорошо известно, широко применяется на практике. В США и Японии из этого пластика изготовляют конденсаторы на напряжение в несколько киловольт.

Таблица 2-7

Средняя пробивная напряженность фторопласта-4 в различных жидкостях при $f = 7 \cdot 10^5$ *гц* и $t = 20°$ С

Жидкость	$E_{пр}$, *кв/мм*
Трансформаторное масло	30
Глицерин	26
Толуол	47
Ацетон	32

По технологии изготовления различают полиэтилен низкого и высокого давления, а также радиационный, полимеризованный под влиянием γ-излучения. Зависимость пробивной напряженности полиэтилена низкого давления от размеров сферолитов представлена кривой *1* (рис. 2-12). Пробивались пленки толщиной 0,06 *мм*. Они были получены горячим прессованием при температуре 165° С. Структурообразование происходило при нагревании пленок на подложках из но-

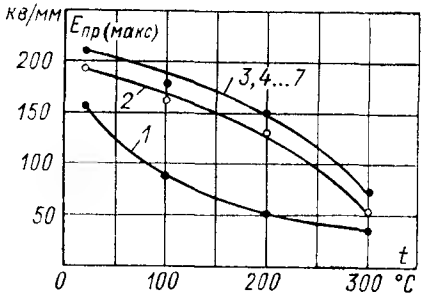


Рис. 2-11. Зависимость пробивной напряженности пленок из фторопласта-4 от температуры при напряжении 50 *гц*

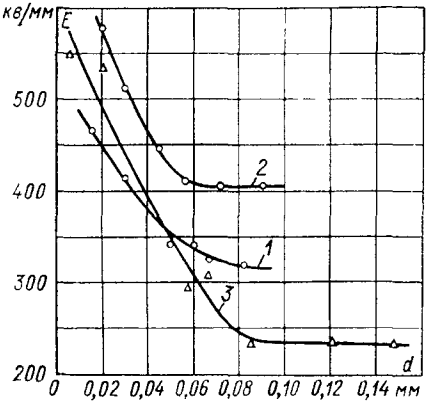


Рис. 2-12. Электрическая прочность пластиков в зависимости от диаметра сферолитов

1 — полиэтилен; *2* и *3* — полипропилен

литетрафторэтилена. Время выдержки изменилось от 1 *мин* до 3 *ч*, что давало возможность получить сферолиты различных размеров.

Пленки помещались в касторовое масло между электродами шар—плоскость. На шар подавались одиночные стандартные импульсы отрицательной полярности. У каждого образца производилось по 30 пробоев [2-20].

Из кривой *1* (рис. 2-12) видно, что при увеличении диаметра сферолитов вначале происходило снижение $E_{пр}$ почти по линейному закону. Но когда средние размеры сферолитов (по диаметру)

оказывались соизмеримыми с толщиной пленок, снижение прекращалось. На основании этого сделано заключение о том, что пробой формируется преимущественно в межсферолитном пространстве с более рыхлой структурой.

Электрическая прочность отдельных пластин из полиэтилена при постоянном напряжении достаточно высока (600—800 *кв/мм*), но сильно зависит от температуры. Постоянство $E_{пр}$ сохраняется только до температуры 0° С. Однако качество этого пластика можно значительно улучшить действием радиационного облучения. Облученный полиэтилен за границей получил название ирратен и гирад. При этой операции из цепочки полиэтилена отщепляется атом водорода, следовательно, освобождаются валентности, и цепи могут снова соединяться. В результате получается прочный, аморфизированный материал. Электрические свойства его остаются неизменными, но возрастает термическая стабильность. Он выдерживает нагревание до 200° С, а кратковременно может эксплуатироваться и при 300° С [2-21].

Электрическая прочность этого пластика при переменном напряжении значительно ниже, чем при постоянном. В случае увеличения частоты $E_{пр}$ уменьшается и также зависит от длительности приложения напряжения. Поэтому зависимость $E_{пр}$ этого пластика удобно выражать в функции от произведения $f\tau$. Примеси и газовые включения снижают $E_{пр}$. При частотах порядка нескольких мегагерц кратковременное $E_{пр}$ снижается до 7—8 *кв/мм*, а при 80 *Мгц* — до 3—4 *кв/мм*. Такое снижение объясняется действием ионной бомбардировки при разрядах в газовых порах. Эти разряды появляются только при определенном U_a (ионизационном). Начало разрядов в основном знаменует и начало старения изоляции.

Данные о $E_{пр}$ различных полиэтиленов при резко неоднородном поле приводятся в [2-22]. Электрическая прочность этих пластиков зависит также и от механических натяжений, длины кабеля с полиэтиленовой изоляцией и толщины изолирующего слоя [2-23].

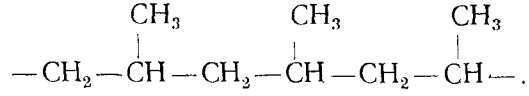
При резко неоднородных электрических полях у острий в толще полиэтилена образуются дендриты. При переменном напряжении и электродах из острий они растут с обоих электродов. Рост их зависит от величины приложенного напряжения. Представляет интерес то обстоятельство, что при широко разветвленных дендритах около острий выделяется газ, который в некоторых случаях выталкивает острие из толщи полиэтилена. Ветвления зарождаются у положительных острий в направлении к отрицательному электроду до полного закорачивания [2-24]. До окончательного пробоя образца с момента образования микроскопических ответвлений могут пройти дни, недели и даже месяцы. Рост их и вообще может прекратиться. По [2-25] образование дендритов в полиэтилене высокого давления (П-2008-к) сопровождается появлением частичных разрядов в изоляции. Степень ее повреждения может быть оценена кажущейся интенсивностью этих разрядов. Некоторые данные по образованию дендритов в отрезках кабелей с полиэтиленовой изоляцией можно найти в [2-26].

Такого же рода неполные пробои с образованием темных дендритов наблюдаются в резине и органическом стекле.

Полипропилен, как известно, получают из углеводородов нефти и нефтяных газов. Некоторые его физико-химические свойства приводятся ниже:

Удельный вес, *гс см*^{3}	0,90—0,91
Предел прочности на растяжение, *кгс/см*^{2} . .	300—350
Точка плавления, °С	164—170
Удельное объемное электрическое сопротивление, *ом·см*	$8 \cdot 10^{15}$
Средняя пробивная напряженность, *кв/мм* . .	30—32
Диэлектрические потери (tg δ) при 10^6 *гц* . .	0,0002—0,0003
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 *гц*	2,0—2,1

Структурная формула молекулы изотактического полипропилена:



Изотактическое означает регулярное пространственное расположение замещенных групп, т. е. стереорегулярное строение. При кристаллизации полипропилена возникают разные по строению и размерам структуры как в объеме, так и на поверхности в зависимости от условий охлаждения полимерного блока.

Зависимость $E_{пр}$ пленок промышленного полипропилена марки ПП-5 представлены кривыми *2* и *3* на рис. 2-12. Кривая *2* получена при пробое пленок толщиной 0,05 *мм*, а кривая *3* — 0,075 *мм*. Изготовлялись они горячим прессованием при 275° С. Степень кристалличности равнялась ~71% [2-20].

Объяснение хода кривых *2* и *3* на рис. 2-12 такое же, как для кривой *1*. Горизонтальный ход кривых $E_{пр}=f(d)$ начинался с толщин, ориентировочно равных среднему диаметру сферолитов.

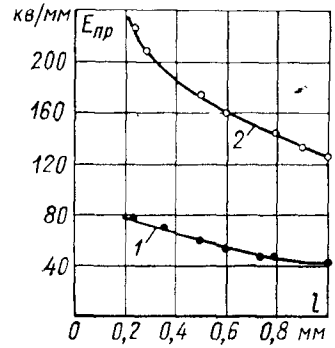


Рис. 2-13. Зависимость пробивной напряженности полихлорвинила от толщины образцов

1 — для переменного тока 50 *гц*; *2* — для постоянного тока

В [2-27] рассмотрено влияние поверхностных дефектов на электрическую прочность двухосно-ориентированных пленок из полипропилена. Показано, что даже при неглубоких выемках на поверхности пластика электрическое поле искажается, а значения $E_{пр}$ снижаются.

Полихлорвинил $(CH_2—CHCl)_n$ имеет малую влагопроницаемость. Он с успехом применяется для производства силовых кабелей, особенно, для вертикальных прокладок (в шахтах) на напряжение до 10 *кв*. Электрическая прочность этого электроизолирующего материала зависит от толщины диэлектрика. На рис. 2-13 приведены соответствующие данные для пластика Р-230 при постоянном *2* и переменном токе. Исследовались пленки и пластины.

Пробивались не менее ста образцов одной толщины в трансформаторном масле с 20%-ной примесью дибутилфталата ($\rho \approx 10^8$ *ом·см*). Электроды применялись плоские. Верхний электрод имел диаметр 25 *мм* и закругленные края. Из кривых рис. 2-13 видно, что при переменном напряжении (50 *гц*) $E_{пр}$ значительно ниже, чем при постоянном [2-28].

Для интервала толщин 0,25—1 *мм* опытные кривые могут быть представлены формулой $E_{пр} = Al^{-0,4}$, *кв/мм*, где l — толщина пластинки, а A — постоянная, характерная для данного материала и формы приложенного напряжения.

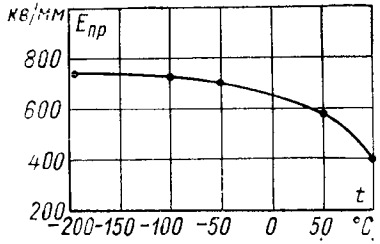


Рис. 2-14. Пробивная напряженность полистирола в зависимости от температуры

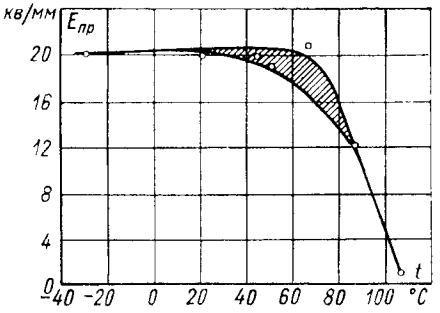


Рис. 2-15. Зависимость пробивной напряженности конденсаторных секций из полистирола от температуры. Заштрихованная область — разброс опытных значений

Полистирол $[CH_2CH(C_6H_5)]_n$ с $\varepsilon \approx 2,5$ и $\rho \approx 10^{19}$ *ом·см* по значению ρ близок к янтарю. Этот материал применяется главным образом для изготовления конденсаторов. Зависимость его электрической прочности от температуры представлена на рис. 2-14. Однако столь высокие значения $E_{пр}$ у стирофлекса получаются только при электродах площадью в несколько квадратных сантиметров. При увеличении этой площади $E_{пр}$ сильно снижается. Например, для конденсаторных секций из двух слоев пленки толщиной 20 *мкм* и емкостью 0,17 *мкф* $E_{пр}$ снижается в несколько десятков раз. Кривая зависимости $E_{пр} = f(t)$ для таких секций приводится на рис. 2-15.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

3-1. Зависимость электропроводности некоторых радиокерамических диэлектриков от напряженности приложенного поля при различных температурах

Закономерности изменения электропроводности σ диэлектриков в сильных электрических полях важны во многих отношениях. По характеру возрастания σ можно, например, получить представле-

ние о предпробивных процессах в диэлектриках и о природе носителей тока. Начиная с некоторой величины напряженности E_0, закон Ома обычно перестает соблюдаться. Электропроводность быстро возрастает до момента пробоя. Характер такого возрастания несомненно зависит от химического состава диэлектрика и его структуры. При этом важным моментом является природа электропроводности. Но в случае напряженностей поля, близких к пробивным, у многих диэлектриков даже с ионной проводимостью образуются электронные лавины, которые и осуществляют электрический пробой.

Для полей $E > E_0$ Пуль предложил формулу:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(aE), \tag{3-1}$$

где a — постоянная. Оказалось, что применять ее можно только к некоторым диэлектрикам в определенном диапазоне напряженностей приложенного поля.

Несколько иную формулу предложил Френкель:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(c\sqrt{E}). \tag{3-2}$$

Здесь $c = \frac{1}{kT}\sqrt{\frac{q^3}{\varepsilon}}$, где q — заряд электрона; ε — электронная часть диэлектрической проницаемости вещества, равная квадрату коэффициента преломления света, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

Формулу (3-1), как показали опыты, нельзя применять к каменной соли, окиси алюминия и к слюде. У них в области напряженностей $(1 \div 3{,}5) \cdot 10^5$ *в/мм* $\ln\sigma$ оказался линейно зависящим от $\sqrt{E}$, т. е. для возрастания σ применима формула (3-2). По другим данным для слюды при $E = 8 \cdot 10^4 \div 1{,}4 \cdot 10^5$ *в/мм* возрастание σ происходит по формуле (3-1), а при более высоких значениях E уже по формуле (3-2).

Несколько иное выражение вывел Фрейлих [3-1] для кристаллических диэлектриков с большим количеством примесных ионов (дефектов в решетке):

$$\ln\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{W}{\Delta W}\,\frac{1}{e}\,\frac{E^2}{E_{\text{пр}}^2} \quad \text{при } E \leqslant E_{\text{пр}}. \tag{3-3}$$

Здесь E - приложенная напряженность поля; $E_{\text{пр}}$ — напряженность, при которой диэлектрик пробивается; $e = 2{,}73$; W — энергия между зонами валентной и проводимости; ΔW — энергия переходов между зоной проводимости и уровнями возбуждения. Эта формула предполагает возрастание σ за счет электронной проводимости при условии, что столкновения между электронами в зонах проводимости и в валентной случаются более часто, чем между электронами зоны проводимости и вибрирующей решеткой кристалла. Эта формула применима только для напряженностей поля, близких к пробивным.

Зависимость $\sigma=f(E)$, близкая к (3-3), найдена у стекла и черного высушенного лака [3-1], т. е. у некристаллических веществ. Вообще же находятся диэлектрики, у которых $\sigma=f(E)$ может быть выражена одной из (3-1)—(3-3) формул. Это обстоятельство и свидетельствует о том, что возрастание σ в сильных электрических полях зависит от химического состава диэлектрика и его структуры. Ниже приведены опытные данные зависимости $\sigma=f(E)$ для некоторых радиокерамических диэлектриков. Опыты проводились с образцами в виде трубочек диаметром ~ 4 *мм* и толщиной стенок 0,2÷0,3 *мм*. Электроды у трубочек и охранные кольца наносились вжиганием серебра. Эти кольца при измерениях заземлялись [3-2].

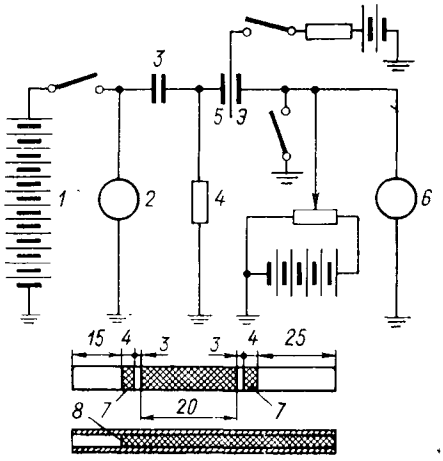


Рис. 3-1. Принципиальная схема измерений σ и эскиз опытных образцов
1 — батарея на напряжение 6,5 *кв*; *2* — киловольтметр; *3* — исследуемый образец; *4* — сопротивление; *5* — электрометр; *6* — вольтметр; *7* — охранные кольца у образцов; *8* — внутренний электрод у образца

Хорошо известно, что в диэлектрике при прохождении тока накапливаются объемные заряды и возникает обратная э. д. с. поляризации. При этом ток, текущий через диэлектрик, уменьшается до некоторой величины. Если этот ток во времени не меняется, то объемные заряды не накапливаются. Опыты с кальцитом показали, что обратная э. д. с. в сильных полях достигает насыщения. При увеличении E она убывает. Поэтому пренебрежение ею будет вносить небольшие ошибки, если измерения проводить по остаточному току, когда он во времени не меняется. При увеличении E ошибка будет уменьшаться. Время установления тока тем короче, чем выше E и температура диэлектрика.

Схема измерения показана на рис. 3-1. Минимальный ток, который можно было измерить на этой установке, равняется 10^{-12} *а*. Путем рычажных переключателей подаваемое постоянное напряжение от батареи можно было изменить через 200 *в*. В случае больших токов измерения производились с помощью микроамперметра. Для подсчетов удельной проводимости брались установившиеся значения токов. Перед каждым измерением образцы тщательно промывались спиртом и просушивались при 250 -300° С в течение 2,5—3 *ч*. Температура при измерениях поддерживалась с точностью до ±0,5° С. Измерения σ в диапазоне температур 23—489° С проводились при напряженностях вплоть до пробивных.

Исследовались образцы из корундовой керамики УФ-46, шпинели Ш-65, титано-циркониевой массы Т-20 и рутиловой Т-75. Масса Т-75 по химическому составу (см. § 1-3) отличалась от

Т-80 только пластифицирующими добавками глинистых веществ. Благодаря этому из массы Т-75 можно было приготовлять трубки протяжкой через мундштук.

Зависимость удельной проводимости σ от E (*кв/см*) у образцов из УФ, Ш-15 и Т-20 представлена графически на рис. 3-2.

Из графика видно, что при температурах 23 и 73° С и напряженностях поля 0,7—25 *кв/мм* значения σ у УФ оставались неиз-

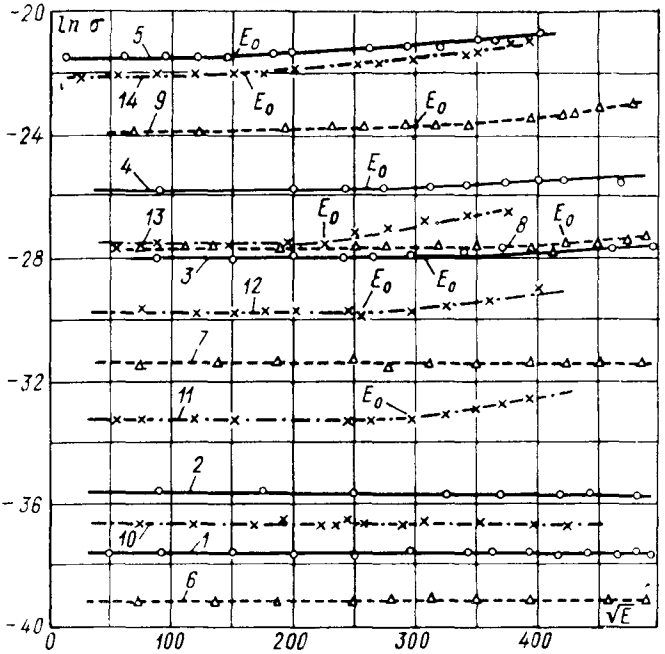


Рис. 3-2. Зависимость электропроводности от напряженности приложенного поля при различных температурах у радиокерамических образцов

из ультрафарфора УФ-46 (*1*—23° С; *2* — 73° С; *3* — 181° С; *4* — 235° С; *5* — 337° С); шпинели Ш-15 (*6* — 23° С; *7* — 295° С; *8* — 383° С; *9* — 489° С); титано циркониевого материала Т-20 (*10* — 22° С; *11* - 102° С; *12* — 163° С; *13* — 213° С; *14* — 318° С)

менными. Следовательно, при указанных условиях соблюдается закон Ома. Пробивная напряженность образцов при температурах 23 и 73° С равнялась приблизительно 26,0—27,0 *кв/мм*.

При температурах 181° С и выше, как видно из рис. 3-2, закон Ома у этих образцов соблюдается только до определенных значений E_0 (точки перегиба), выше которых происходит заметное увеличение σ. Чем выше температура t, тем при меньших E_0 происходит возрастание σ.

У образцов из шпинели σ не зависит от E в диапазоне температур 23÷295° С. Закон Ома в этом диапазоне соблюдается до 23 *кв/мм*, т. е. до значений $E_{пр}$. Небольшое увеличение σ при

$t=383°$ С произошло только при $E_0=16$ *кв/мм* (кривая *8* рис. 3-2). В случае же увеличения температуры до 489° С возрастание начиналось уже при $E_0=12$ *кв/мм* (кривая *9*). Эти данные показывают, что шпинель (Ш-15) в отношении изменения σ является весьма термостабильным керамическим материалом.

То же самое зафиксировано и в отношении электрической прочности (см. гл. 2).

У трубок из Т-20 при увеличении E вплоть до $E_{пр}$ возрастания σ не происходило только в диапазоне температур ниже 100° С. По зависимости σ от E керамический материал Т-20 нельзя назвать термостабильным. При $t=102°$ С возрастание происходит уже при

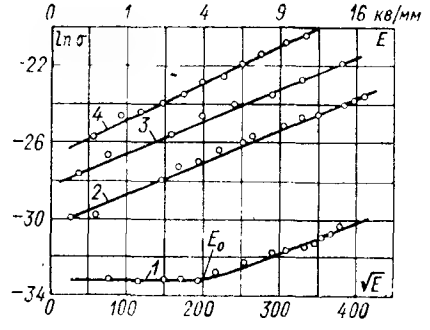


Рис. 3-3. Зависимость электропроводности от приложенной напряженности поля при различных температурах у образцов из рутиловой керамики Т-75

1 — 22° С; *2* — 104° С; *3* — 151° С; *4* — 188° С

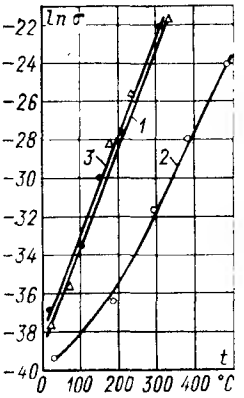


Рис. 3-4. Кривые зависимости электропроводности керамических диэлектриков от температуры при небольших E

1 — для УФ-46; *2* — для Ш-15; *3* — для Т-20

$E\approx 9$ *кв/мм*. Как и у других исследованных материалов, при более высоких температурах значения E_0 снижаются.

Аналогичные кривые для рутиловой керамики Т-75 приведены на рис. 3-3. График показывает, что данный керамический материал сильно отличается от предыдущих. Даже при $t=22°$ С постоянство σ сохраняется приблизительно только до 4,5 *кв/мм* (кривая *1*). При более высоких E имеет место сравнительно крутое возрастание σ. В случае же более высоких температур (>100° С) закон Ома вообще не соблюдается даже и при небольших E (табл. 3-1).

Температурная зависимость σ некоторых радиокерамических диэлектриков приводится на рис. 3-4. В выбранных координатах зависимость $\ln\sigma=f(t)$ у образцов из УФ-46 и татано-циркониевой массы Т-20 оказалась линейной, а у Ш-15 линейность в диапазоне температур 30÷200° С оказалась несколько нарушенной.

Таблица 3-1

Граничные значения напряженности E_0 и температуры t_0 выше которых не соблюдается закон Ома

Материал	E_0, *кв мм*	t_0, °С	Материал	E_0, *кв/мм*	t_0, °С
УФ-46	>25,0	23	Ш-15	12,0	489
	25,0	73	Т-20	16,0	23
	10,0	181		8,0	102
	7,5	235		6,0	163
	2,5	337		5,0	213
Ш-15	>23,0	25		3,0	318
	>23,0	295	Т-75	4,5	23
	16,0	383		Очень мала	104—188

3-2. Природа электропроводности некоторых радиокерамических диэлектриков

Экспериментальное определение природы проводимости некоторых керамических диэлектриков при повышенных температурах проводилось по методу Тубандта [3-3]. Исследовались партии из трех пришлифованных друг к другу дисков. На сложенные вместе образцы при определенной температуре подавалось постоянное напряжение, вызывавшее электролиз. Если проводимость была ионной, то из образца, примыкавшего к аноду, часть положительных ионов уходила. Последовательно с образцами включался кулонметр с серебряным анодом. Катодом у него служил платиновый тигель (рис. 3-5). В тигель наливался 25%-ный раствор азотнокислого серебра.

Через образцы пропускалось несколько десятков кулонов электричества. Перед началом электролиза и после него проводилось взвешивание образцов с точностью до 0,1 *мг*. Крайние диски диаметром 50—60 *мм* взвешивались вместе с электродами, а средний — один. Перед опытом диски проверялись на качество спекаемости и двусторонним шлифованием доводились до толщины 1—1,5 *мм*. Потом они некоторое время держались в горячей 25%-ной соляной кислоте, кипятились в дистиллированной воде и наконец прокаливались в течение 4—5 *ч* при $t = 1000—1100°$ С.

Электроды диаметром 35—40 *мм* изготовлялись из платины. В отдельных случаях использовались и серебряные. При электролизе ионы от одного из крайних дисков должны были уходить, а вес диска уменьшаться. Вес среднего диска не должен меняться потому, что сколько приходило к нему ионов, столько же и уходило. В другой крайний диск ионы приходили и вес его увеличивался. Все это должно происходить при соблюдении закона Фарадея. Отклонение от него могло быть вызвано смешанной проводимостью ионов и электронов. Электронная проводимость не должна вызывать изменений в весе дисков.

Вещества, выделявшиеся на электроде и на приэлектродной поверхности дисков, подвергались химическому анализу, а в некоторых случаях и спектральному. Платиновый катод и прикатодный керамический диск кипятились в дистиллированной воде в течение

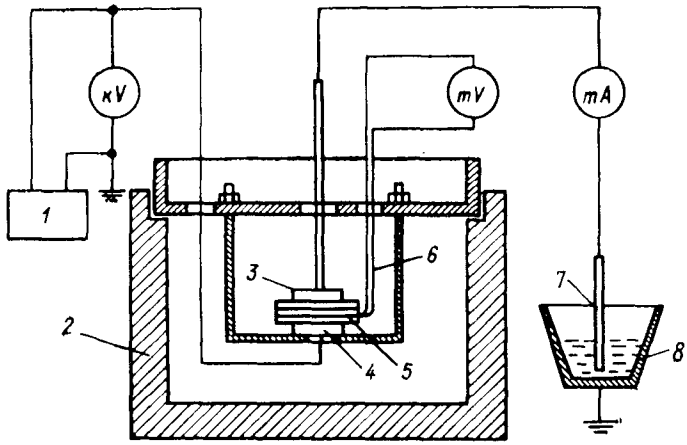


Рис. 3-5. Схема установки для исследования природы проводимости у образцов из различных радиокерамических материалов

1 — источник высокого (постоянного) напряжения; *2* — электрическая печь; *3* и *4* — электроды; *5* — опытные образцы; *6* — термопара; *7* — серебряный кулон-метр; *8* — платиновый тигель

2—4 *мин*. Если оказывалось, что на катоде выделялись ионы металлов, не растворимые в воде, что определялось по прибыли в весе, то катод помещался в кипящий 25%-ный раствор соляной кислоты, а прикатодный диск опускался на платиновых проволочках таким образом, чтобы промывалась только поверхность, примыкавшая к катоду.

В процессе электролиза сопротивление некоторых образцов увеличивалось. Ток, протекавший через них, уменьшался, а длительность опытов сильно увеличивалась. Данные анализа продуктов электролиза сведены в табл. 3-2.

Таблица 3-2

Данные о природе электропроводности радиокерамических диэлектриков

Материал	Температурный диапазон, °С	Носители тока
УФ-46	240—500	Na
УФ-46	666—880	Mg, Ca, Ba, Fe
Б-17	400—950	Na, Mg, Ca
Ш-15	600—950	Na, Al, Ca, Mg
КМ-1	Ниже 600	Na
КМ-1	Выше 600	Na, Ca, Fe

Примечание. Химический состав радиокерамических материалов приведен в табл. 1-1 и 2-1.

Та доля электричества, которая переносится через электролит данным ионом, называется его числом переноса n. Для Б-17 эти числа приведены на рис. 3-6. Они определялись из данных химического анализа и по весовым изменениям образцов

во время электролиза. Из кривых видно, что в температурном диапазоне 400÷600° С доля ионов Na^+ сильно уменьшается. Подвижными делаются двухвалентные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Данные анализа продуктов электролиза керамических материалов, химический состав которых приведен в табл. 3-3, собраны в табл. 3-4.

При столь больших температурах, как 800÷900° С, когда делаются подвижными и осуществляют электропроводность такие двухвалентные ионы, как Ca^{2+} и Mg^{2+}, кажется само собой разумеющимся, что активизируются и двухвалентные ионы кислорода.

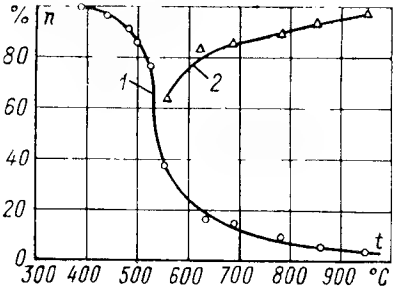


Рис. 3-6. Зависимость чисел переноса от температуры для образцов из стеатита Б-17

1 — для ионов Na^+; *2* — для ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

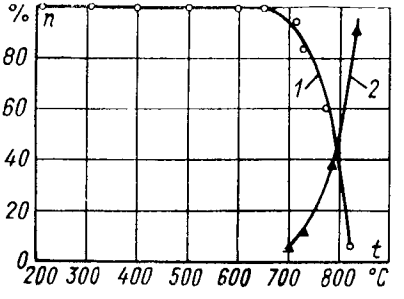


Рис. 3-7. Зависимость чисел переноса от температуры у фарфора М-23

1 — для ионов Na+K; *2* — для ионов Al+Fe

Но по методу Тубандта в таком виде, как он применен в работе [3-3], могли быть обнаружены только ионы металлов, выделяющийся кислород не регистрировался.

На рис. 3-7 приведены кривые чисел переноса *n* ионов в зависимости от температуры у обычного полевошпатного изоляторного

Таблица 3-3

Химический состав керамических материалов

Материал	Содержание окислов, %												
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	BaO	Na_2O+K_2O	TiO_2	SrO	ZnO	ZrO_2	Bi_2O_3
Стеатит С-55	57,58	3,26	—	0,75	0,23	33,22	—	0,10	0,07	1,79	3,00	—	—
Цельзиановый БАС-2	30,30	23,17	—	0,32	1,30	0,23	39,06	0,92	0,50	—	—	4,20	—
Цельзиановый ЦМ-3	32,14	25,42	0,47	0,25	0,86	0,44	39,72	0,13	0,57	—	—	—	—
Циркониевый Ц-54	49,00	27,10	—	1,20	0,33	0,15	—	1,02	0,70	—	—	20,50	—
Цирконат кальция $CaZrO_3$	—	—	—	—	31,25	—	—	—	—	—	—	68,75	—
Стронций-висмут-титановый	—	—	—	—	—	—	—	—	35,60	30,50	—	—	33,9

Таблица 3-4

Данные о природе электропроводности керамических диэлектриков

Материал	Температурный диапазон, С	Характер электропроводности	Носители тока
С-55	До 400	Ионная	Na
	Выше 400	»	Na, Mg, Ca, Zn, Fe
БАС-2	До 600	Преимущественно электронная	Электроны
	Выше 600	Преимущественно ионная	Na, Ca, и электроны
ЦМ-3	До 700	Преимущественно электронная	Электроны
	950	Преимущественно ионная	Na, Mg и электроны
Ц-54	До 500	Ионная	Na
	От 500 до 950	»	Na, Fe
Цирконат кальция $CaZrO_3$	До 800	Электронная	Электроны
Стронций-висмут-титановый	До 600	»	»

фарфора М-23 [3-4]. Кристаллическая фаза у него состоит из муллита ($3Al_2O_32SiO_2$). В стеклофазе же содержится 10% окислов щелочных металлов. Опыты проводились в принципе по тому же методу в диапазоне температур 200÷850° С и при $E=10^2\div10^3$ *в/мм*. Было выяснено, что при $E=2\cdot10^3\div5\cdot10^3$ *в/мм* у образцов образовывались дендриты, прораставшие через все три образца. Напряжение поэтому было снижено.

При температуре до 650° С перенос тока осуществлялся только ионами Na^+ и K^+, а при $t>700$° С доля этих ионов очень резко падала. Подвижными становились ионы Al и двухвалентные Fe^{2+}.

Химическим анализом выяснено, что по мере возрастания температуры доля проводимости ионами натрия снижается, а ионами калия возрастает. При $t\approx650$° С проводимость ионами натрия составляет 95%.

Кристаллическая фаза фарфора марки Б-44 состояла из муллита. В состав этого фарфора входит также кальциево-магниевое боросиликатное стекло с малым содержанием щелочных окислов (около 1%). В качестве плавня применялась ашаритовая руда и углекислый кальций. Толщина образцов 0,5÷2 *мм*, а диаметр 50÷60 *мм*. Опыты проводились в температурном диапазоне 400÷÷900° С при $E=10^3$ *в/мм*. В этом интервале температур проводимость оказалась полностью ионной. С повышением температуры число переноса для ионов Na^+ при $t>450$° С снижается со 100 до 4% при 890° С. При температуре выше 450° С в проводимости начинают принимать участие ионы Fe (одновременно двух- и трехвалентные). При $t\approx800$° С делается заметной составляющая от ионов Al^{3+} и Ca^{2+}. Числа переноса их при 800° С соответственно равны 52 и 11%.

Можно привести еще данные об электропроводности некоторых титаносодержащих керамических материалов. У образцов из двуокиси титана с примесями в виде окислов Na, Ca, Mg, Fe и Al ($\sim 2\%$) после пропускания заряда ≈ 70 к при $t = 680°$ С зафиксировано изменение веса. Качественный химический анализ показал, что на катоде присутствуют ионы Na, Al и Fe (трехвалентные), но не обнаружено ионов Ca, Mg и Ti. Однако общая доля ионной проводимости, преимущественно обусловленная ионами Na^+, не превышала 5% [3-5]. Следовательно, у TiO_2 преобладает электронная электропроводность.

В [3-6] у той же двуокиси титана при $t = 500°$ С зафиксирована 100%-ная электронная проводимость. По-видимому, в данном случае исследовалась очень чистая TiO_2 без примесей.

У образцов из керамических масс $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $4TiO_2BaO$ после пропускания тока 100 : 140 к изменений в весе не обнаружено. Внешний вид их тоже не изменился. На основании этого сделано заключение о том, что электропроводность перечисленных керамических материалов чисто электронная.

У образцов из $BaTiO_3$ после опыта наблюдалось появление пятен, которые исчезали после повторного прогрева при 600÷700° С. Возможно, что появление их связано с участием в проводимости некоторого количества ионов кислорода.

Несколько иной результат получился при исследовании $ZnTiO_3$ и Mg_2TiO_4. После электролиза у образцов изменилась окраска, появились пятна, но отложений на катоде замечено не было. Вес же образцов несколько изменился. Это свидетельствовало о наличии катионной составляющей проводимости. Для температуры 750° С было установлено, что доля ионной проводимости образцов у названных керамических материалов не превышала 8%. При такой температуре подвижными делаются ионы Zn и Mg. Образуются дендриты и процесс электролиза нарушается.

Природа носителей зарядов определялась также в стеклах ТФ-1 и ЦК-3 (табл. 3-5) [3-7]. Было найдено, что в температурном диапазоне 240÷400° С у стекла ТФ-1 носителями электрических зарядов являются ионы калия, а у стекла ЦК-3 в интервале 200÷÷600° С — электроны.

Таблица 3-5

Химический состав стекол

Стекло	Содержание окислов, вес. %								
	PbO	BaO	SiO_2	B_2O_3	K_2O	SrO	Al_2O_3	CaO	As_2O_3
ТФ-1	51,0	—	41,5	—	7,0	—	—	—	0,5
ЦК-3	—	41,5	35,2	12,0	—	4,7	4,1	2,5	—

3-3. Электроочистка радиокерамических диэлектриков

Давно было известно, что при длительном нахождении некоторых кристаллических диэлектриков под постоянным напряжением необратимо снижается их электропроводность σ. Это не

является следствием поляризации. Происходит вынос заряженных частиц на электроды. Такое же уменьшение σ при определенных условиях наблюдается и у стекол.

От выноса ионов Na^+ электрическое сопротивление прианодных слоев стекла возрастает на 2—3 порядка. Но при желании этого можно не допустить, если, например, в качестве анода использовать материал, который имел бы в свободном состоянии те ионы, которые осуществляют проводимость. В этом заложена идея неполяризующихся электродов.

При длительном приложении постоянного напряжения к керамическим диэлектрикам слабо закрепленные положительные ионы, как показали опыты, выносятся на катод. Общее количество их уменьшается, и если нет источников их пополнения, то электрическое сопротивление увеличивается. Электропроводность очень многих радиокерамических диэлектриков преимущественно ионная, а наиболее слабо закрепленными являются одновалентные ионы Na^+. При повышении температуры подвижными делаются двухвалентные и даже трехвалентные ионы металлов составляющих окислов. Следовательно, можно улучшать электрические свойства диэлектриков путем их электроочистки.

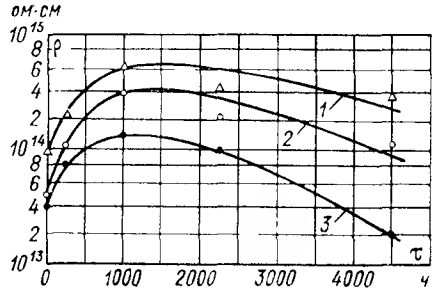


Рис. 3-8. Зависимость удельного объемного сопротивления от времени приложения постоянного напряжения у образцов из Т-20 (E=4,8 *кв/мм*)
1 — 20° С; *2* — 100° С; *3* — 150° С

Известно, что в электрическом отношении среди прочих диэлектриков стекло и керамика нейтральны. При выносе только положительно заряженных металлических ионов в диэлектрике должен бы накапливаться объемный отрицательный заряд. Пока затруднительно ответить на вопрос о степени закрепления отрицательных ионов кислорода после ухода связанных с ними ионов Na^+. Предполагают, что вероятность перемещения их при сравнительно небольших температурах очень мала, но при высоких как будто бы нет особых доводов для отрицания возможности такого перемещения. Определенную роль в отношении электронейтральности керамики могли бы играть электроны, закрепленные в вакантных узлах кристаллической фазы (F-центры). Но какое количество таких центров в общей структурной композиции того или иного керамического материала пока не известно.

О процессах электроочистки можно получить представление из кривых на рис. 3-8, характеризующих изменение удельного объемного сопротивления у образцов из титано-циркониевой керамической массы Т-20 в ходе испытаний при постоянном напряжении. Диски из этой массы в течение 4500 *ч* выдерживались при постоянном напряжении и температурах 20, 100 и 150° С. Испытательная напряженность равнялась 4,8 *кв/мм*. Температура в термостатах

поддерживалась автоматически. Величины ρ измерялись через определенные отрезки времени. Перед измерениями образцы замыкались накоротко и в таком положении выдерживались трое суток при температурах испытаний. Поверхность образцов перед измерениями тщательно очищалась, электроды у образцов имели охранные кольца.

Из кривых рис. 3-8 видно, что электрическое сопротивление образцов увеличивалось в течение 1000—1500 *ч*. В это время, можно полагать, происходил вынос на электроды слабо закрепленных ионов. После указанного срока значения ρ начали уменьшаться, видимо, вследствие старения изоляции керамики. Значительную роль здесь играли атомы или ионы серебра, внедрявшиеся в толщу керамики с анода. Об этом можно было судить по потемнению прианодной области и по данным спектрального анализа. При увеличении температуры более интенсивно происходили электроочистка и процесс старения изоляции. При испытании многие образцы пробивались.

Электроочистка радиокерамических образцов [3-8] из корундовой (УФ-46), стеатитовой (Б 17) и муллитовой (РФ) керамики производилась при $t=750°$ С. Так же, как и при исследовании природы электропроводности, применялся метод Тубандта. Три образца толщиной 1,0÷1,5 *мм* и диаметром 50÷60 *мм* складывались вместе и зажимались между платиновыми электродами. К таким пакетам прикладывалось постоянное напряжение 3,5÷4 *кв*. Периодически образцы взвешивались на аналитических весах после прохождения определенного количества электричества. Испытания продолжались до момента, когда вес образцов переставал изменяться. Вес прианодного и среднего образцов по мере прохождения тока вначале уменьшался. У прикатодного образца и у катода он увеличивался. Но после прохождения заряда 40÷60 *к* изменений в весе у прианодного и среднего образцов уже не происходило. Это указывало на прекращение выноса ионов при электролизе. Таким путем образцы очищались от слабозакрепленных ионов щелочных металлов. Указанным способом были приготовлены несколько очищенных образцов, у которых предварительно измерялись диэлектрические потери и удельное объемное сопротивление ρ. Для измерений tg δ электроды у дисков наносились вжиганием золота, а при определении $\rho=f(t)$ и тока $i=f(\tau)$ использовались образцы с прижимными электродами из платины. Ток измерялся при 600° С. Так же по методу Тубандта у очищенных образцов определялся характер электропроводности (см. § 3-2).

Через сложенные вместе три очищенных образца с прижимными электродами из платины протекало определенное количество электричества, но изменения массы были незначительны. В этом можно убедиться из табл. 3-6. Определение массы производилось после прохождения через образцы заряда 21 *к* при $t=750°$ С.

После же пропускания через образцы еще 23,3 *к* масса образцов практически осталась прежней. Из этого можно было сделать

заключение, что природа электропроводимости образцов после электроочистки изменилась и стала в основном электронной. При электроочистке ток, протекавший через образцы, с течением времени сильно уменьшался. У очищенных же образцов изменений за несколько часов не происходило (рис. 3-9).

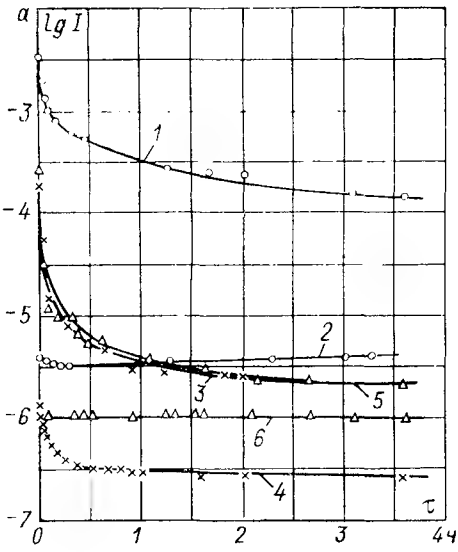


Рис. 3 9. Зависимость тока проводимости от времени в часах у керамических образцов при 600° С

1 — неочищенные образцы из УФ-46; *2* — очищенные УФ-46; *3* — неочищенные Б-17; *4* — очищенные Б-17; *5* — неочищенные образцы из РФ; *6* — очищенные РФ

Химический анализ продуктов, выделившихся при электроочистке, показал, что из образцов ушла только небольшая доля имевшихся в них ионов щелочных металлов (табл. 3-7).

Из табл. 3-7 следует, что количество слабо закрепленных щелочных ионов у различных керамических материалов неодинаково. У стеатита Б-17, например, принимает участие в электропроводности сравнительно небольшая часть ионов Na. Большая часть их закреплена прочно и даже при 750° С не участвует в электропроводности.

У образцов, подвергшихся электрической очистке, диэлектрические потери, как и следовало ожидать, заметно снизились. Несмотря на значительную разницу в значениях $\operatorname{tg}\delta$ у неочищенных образцов из УФ и Б-17 после очистки, температурный ход потерь у обоих дисков стал одинаковым.

Таблица 3-6

Изменение массы при электролизе у электрически очищенных образцов— дисков из стеатита (Б-17)

Электроды и образцы	Масса, *m*, *г*		
	m_0 — до опыта	m_1—после прохождения электричества 21 *к*	$\Delta m \quad m_1 - m_0$
Анод	5,4466	5,4465	—0,0001
Прианодный образец	10,8279	10,8267	—0,0012
Средний образец . . .	10,2782	10,2773	—0,0009
Прикатодный образец	11,0673	11,0689	+0,0016
Катод	4,9395	4,9396	+0,0001

Таблица 3-7

Убыль в массе керамических образцов при электроочистке

Материалы	Уменьшение массы образцов, %	Содержание $Na_2O + K_2O$, %		Уменьшение содержания $Na_2O + K_2O$, %
		до электроочистки	после электроочистки	
Б-17	0,16	0,48	0,36	0,12
УФ-46	1,56	1,64	0,31	1,33
РФ	0,42	0,65	0,39	0,26

Несколько другой ход температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta$ зафиксирован у образцов из муллитовой керамики РФ. У образцов после электрической очистки проявился температурный максимум. Появление его свидетельствовало об определенных изменениях в черепке после удаления некоторого количества слабозакрепленных ионов. Не исключено, что среди удаленных ионов был и кислород.

3-4. Природа электропроводности стекол и отложение в них металла. Рост дендритов в каменной соли при электродах из различных металлов

В состав технических стекол, кроме основного стеклообразующего окисла, обычно вводят еще окислы других металлов. Диэлектрические свойства их и характер электропроводности сильно зависят от химического состава.

Атомы одновалентных щелочных металлов (Na, K и Li), входящих в состав многих сортов стекол, связаны только с одним атомом кислорода и по сравнению, например, с Si или другими неодновалентными атомами в общей структурной композиции связаны слабо. Поэтому в стеклах, содержащих заметное количество окислов одновалентных щелочных металлов, электропроводность обычно ионная и осуществляется именно этими слабо связанными ионами.

Обычно считается, что силикатные и боратные стекла тоже имеют чисто ионную проводимость [3-9], но ванадиевые [3-10] и некоторые бескислородные сорта — электронную.

По методу Тубандта (§ 3-2) было установлено, что бещелочные стекла (табл. 3-8) имеют часто электронную проводимость. У этих стекол с относительно большим содержанием Fe_2O_3 отмечена сравнительно большая проводимость. Она

Таблица 3-8

Химический состав и удельное объемное сопротивление (*ом·см*) бещелочных стекол [3-11]

Номер стекла	Состав, мол. %					lg ρ	
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	150° C	300 C
1	40	10	10	30	10	9,4	6,9
2	45	10	10	30	5	10,3	8,2
3	45	20	5	20	10	10,4	8,0

оказалась большей, чем у стекол, содержащих вместо Fe_2O_8 соответствующее количество Na_2O.

Относительно влияния добавок окислов щелочных металлов на характер проводимости стекол можно получить представление из данных работы [3-12]. Добавки вводились в основное бещелочное стекло следующего состава:

Окислы	B_2O_3	SiO_2	PbO	ZnO	Al_2O_3
Мол. %	43,5	13,1	13,8	26,4	3,2

Опыты показали, что проводимость этого основного стекла электронная. После замены 7,5 мол. % B_2O_3 на такое же количество SrO в области температур ниже размягчения проводимость продолжала оставаться электронной. То же имело место и при замене 0,6 мол. % B_2O_3 на такое же количество Na_2O. Но, если вместо 4,5 мол. % B_2O_3 вводилось такое же количество Na_2O, то характер проводимости изменялся на ионный. Химическим анализом было выяснено, что в продуктах электролиза содержалось 5,6 *мг* Na. Рассчитанное число переноса для Na оказалось равным 0,92.

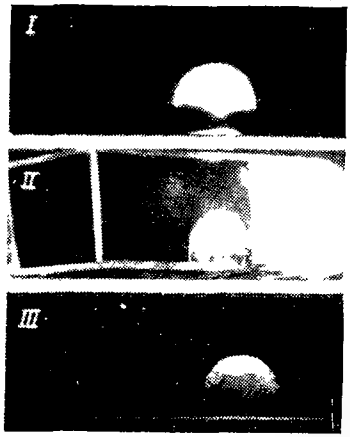


Рис. 3-10. Фотографии отложений натрия в толстых стеклах при 150° С

Из этих опытов следовало, что небольшие добавки Na_2O не меняют характера проводимости стекла. Но при сравнительно большом содержании этого окисла ионы Na делаются подвижными. Проводимость изменяется на ионную.

При аналогичных заменах 0,6 мол. % B_2O_3 на K_2O проводимость стекла еще оставалась электронной, но при 4,5 мол. % делалась смешанной: ионной и электронной. Химический анализ показал, что перенос частично определялся ионами калия. Подсчитанные числа переноса составляли для ионов K 0,2, а для электронов — 0,8. При такой же замене 9,2 мол. %. B_2O_3 проводимость оказалась чисто ионной и осуществлялась ионами калия.

Таким образом, характер проводимости боросиликатосвинцового стекла с добавками K_2O зависит от содержания добавки. При добавлении 4,5 мол. % Na_2O проводимость стекла ионная, а при таком же количестве K_2O — смешанная, с преобладанием электронной.

Из того, что проводимость обычных силикатных стекол ионная, должно бы следовать, что в толще стекла при определенных условиях возможен рост дендритов или вообще отложение щелочных металлов в прикатодных областях. По некоторым литературным данным образование дендритов возможно только при $t \approx 300°$ С в тех случаях, если стекло содержит металлы в коллоидном состоянии. Но если не говорить о дендритах как о разветвленных древовидных образованиях, а просто об отложении металлов в прикатодных областях, то такие процессы в обычных стеклах возможны и при 150° С. В [3-13] показано, что при достаточной толщине образцов и длительном воздействии постоянного напряжения в стеклах образуются очень тонкие металлические полудиски сравнительно большого диаметра. Сплошность стекла в этих дисках нарушается. Оно ими как бы разрезается (рис. 3-10).

Соответствующие опыты проводились с оконным стеклом толщиной 20 *мм*. Образцы помещались в термостаты, в которых автоматически поддерживалась температура 150° С. На одну партию образцов, зажатых между остриями из стали, подавалось выпрямленное напряжение 15 *кв*. На другую партию с такими же электродами — высокочастотное ($f = 2 \cdot 10^5$ *гц*) напряжение 5,5 $кв_{эфф}$. Установки работали без перерыва круглосуточно. Отложения металла в толще стекла начинались через несколько десятков часов.

При обнажении диска блестящая металлическая поверхность через несколько секунд тускнела, а потом образовывался налет белой соли. Спектральный анализ

показал, что соль содержит атомы натрия. После отключения напряжения через несколько месяцев при комнатной температуре металлические диски начинали рассасываться, металл диффундировал обратно в толщу стекла (рис. 3-10). Фото *I* снято через два месяца после прекращения опытов. Образец это время находился без напряжения при комнатной температуре. Перед снятием напряжения отложение натрия имело форму полукруга. За два месяца края диска несколько рассосались. Фото *II* снято с того же образца, но по истечении нескольких месяцев после испытаний. Фото *III* снято примерно через год — от полукруга остался только небольшой сегмент.

Весьма любопытно, что отложение металла происходит и при действии напряжения высокой частоты. При опытах в данном случае одно острие тоже заземлялось. После нескольких сот часов в толще стекла около острия, на которое было подано высокое напряжение, образовался веер с темно-желтоватыми нитями длиной в несколько миллиметров, а на концах этих нитей сформировались металлические блестящие диски диаметром 1—1,5 мм. По виду это образование в какой-то степени похоже на корневую часть вырванного из земли куста картофеля с клубнями на концах.

При больших напряженностях поля с острия, несомненно, происходила холодная эмиссия электронов за время отрицательного полупериода. Слабо закрепленные ионы Na^+ за время действия положительного полупериода могли несколько сместиться, присоединить электрон и, нейтрализуясь, образовать центры отложения. Длина темно-желтоватых нитей, видимо, определялась тем расстоянием, на которое при данных U и t электроны холодной эмиссии могли проникать в толщу стекла.

О большой роли таких электронов свидетельствует и рост дендритов в кристаллах каменной соли. Опыты показали, что интенсивность роста и их форма зависят от материала отрицательного острия [3-14]. Исследовались кристаллы каменной соли в форме кубов с гранями ~60 *мм* при $t = 200°$ С и $U = 12$ *кв* постоянного (выпрямленного) напряжения. Одним электродом служило отрицательное острие из Ag, W, Fe (сталь) и Mo, а вторым — полированная пластина из алюминия. Острия к поверхности кристаллов прижимались грузом 100 *г*. При неизменных условиях испытывались 3—5 образцов.

По истечении примерно 20 *ч* непрерывного опыта дендриты образовывались только у кристаллов с остриями из Mo. Отложения имели форму узких лент. Глубина прорастания равнялась приблизительно 13 *мм*. Ветвей по кристаллографическим направлениям не было. У других образцов, испытывавшихся при одинаковых условиях и в одном термостате, но с остриями из Ag, W и Fe, дендритов еще не было.

После 98 *ч* непрерывного опыта у кристалла с острием из Mo одна из лент проросла всю толщу 60 *мм*. Эта лента походила на желоб из отдельных тонких нитей — дорожек (см. *а* на рис. 3-11). У двух других лент имелись ветвления. У кристаллов с острием из W выросли узкие ленты только на глубину около 15 *мм*, а в случае Fe и Ag — еще меньше.

Таким образом было показано, что при отрицательном острие и напряжениях весьма далеких от пробивных при t 200° С образуются дендриты, но интенсивность их роста зависит от материала отрицательного острия.

В последующих опытах температура была увеличена до 300° С, а напряжение оставлено тем же. Длина граней кубиков каменной соли была несколько уменьшена (до 50 *мм*). К перечисленным выше остриям было добавлено еще одно из Al. Вторым электродом по-прежнему служила заземленная плоскость.

Уже через 11 *ч* у кристалла с острием из Mo образовалось очень много дендритных нитей, которые разветвлялись по граням куба и имели фиолетовую окраску (см. *б* рис. 3-11). За этот же срок у образцов с остриями из Fe и Al дендриты проросли на небольшую глубину. Значительно больше при этом образовалось тонких белых нитей. У кристалла с острием из W появились преимущественно только тонкие нити, трудно различимые на глаз. При остриях из Al дендриты с разветвлениями по граням куба росли сравнительно интенсивно. Однако эти острия под влиянием химического воздействия выделявшегося хлора быстро разрушались. То же и с остриями из Ag.

Через несколько десятков часов после того, как дендриты проросли всю толщу кристаллов, одна из ветвей превратилась в хорошо проводящую дорожку

диаметром в доли миллиметра (*1* на рис. 3-11, *б*). По ней выделялся хлор. На аноде (плоскости) при этом образовался налет в виде белого порошка. После ухода ионов хлора в области наибольшего потемнения появились трещины (*2* на рис. 3-11, *б*), а в плоскостях, перпендикулярных к дорожке *1*, наблюдались образования блестящих металлических дисков из Na (*3* на рис. 3-11, *в*). Простую трещину от металлического диска можно было отличить по прозрачности. Металлические отложения не прозрачны. При расколах кристаллов и обнажении этих дисков они через несколько минут бледнели и на их месте образовывался белый налет. Диски внутри кристалла через несколько месяцев начинали заметно «рассасываться». Сплошная блестящая поверхность их превращалась в узорчатую, очевидно, вследствие диффузии или проникновения влаги из воздуха по образовавшимся дорожкам. В общем повторялось почти то же, что и с металлическими отложениями в стеклах (рис. 3-10).

Один кристалл перед опытами был расколот примерно пополам и снова сложен. Он испытывался при таких же условиях ($t=300°$ С и $U=12$ *кв*) с отрица-

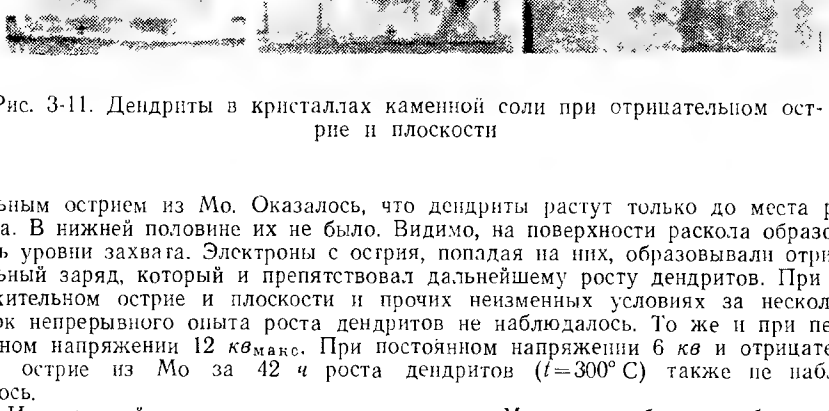


Рис. 3-11. Дендриты в кристаллах каменной соли при отрицательном острие и плоскости

тельным острием из Mo. Оказалось, что дендриты растут только до места раскола. В нижней половине их не было. Видимо, на поверхности раскола образовались уровни захвата. Электроны с острия, попадая на них, образовывали отрицательный заряд, который и препятствовал дальнейшему росту дендритов. При положительном острие и плоскости и прочих неизменных условиях за несколько суток непрерывного опыта роста дендритов не наблюдалось. То же и при переменном напряжении 12 $кв_{макс}$. При постоянном напряжении 6 *кв* и отрицательном острие из Mo за 42 *ч* роста дендритов ($t=300°$ С) также не наблюдалось.

Интенсивный рост дендритов при острие из Mo можно объяснить более благоприятными условиями для эмиссии электронов при химическом взаимодействии этого металла с Na и Cl кристалла и кислородом воздуха. Известны, например, соединения Na_2MoO_4, MoOCl и др., а MoO_2 и MoO_3 используются как катализаторы.

Некоторые окислы могут легко отдавать электроны (донорные окислы), а другие способны принимать их (акцепторные окислы). Донорные свойства окислов определяются неподеленными электронами у металлов при образовании окисла. Внешние шесть электронов Mo находятся в состояниях $4d^5 5s^1$. При образовании MoO_2 четыре электрона Mo взаимодействуют с ионами кислорода. Оставшиеся два неспаренных могут сообщить окислу донорные свойства [3-15].

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ У ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

4-1. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ у некоторых радиокерамических диэлектриков от напряженности приложенного поля при различных температурах

При переменном напряжении диэлектрические потери обычно характеризуются отношением активного тока, текущего через диэлектрик конденсатора, к реактивному току:

$$\frac{I_a}{I_p} = \operatorname{tg}\delta.$$

Чем больше $\operatorname{tg}\delta$, тем больше потери.

Мощность, рассеиваемая в конденсаторе, может быть представлена выражением:

$$P = UI_a = UI_p \operatorname{tg}\delta,$$

но $I_p = U\omega C$ и $P = U^2C\omega\operatorname{tg}\delta$.

Здесь P — в ваттах, U — в вольтах, $\omega = 1/сек$ и C — в фарадах. У неоднородных диэлектриков под $\operatorname{tg}\delta$ следует понимать некоторое его усредненное значение по всему объему.

В литературе можно найти сведения о том, что $\operatorname{tg}\delta$ радиокерамических образцов возрастает прямо пропорционально напряженности приложенного поля [2-9]. Это допущение использовано в других теоретических выкладках, касающихся теплового пробоя. По [4-1] $\operatorname{tg}\delta$ в радиокерамических диэлектриках начинает резко возрастать при напряженности высокочастотного поля $E = 0{,}7$ *кв/мм*. Такое возрастание объяснено процессами ионизации в закрытых газовых порах черепка.

Ниже будут приведены опытные данные о зависимости $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ при частоте 50 *гц* у радиокерамических диэлектриков, о которых сообщалось в предыдущих главах. Измерения проведены на мосте Шеринга.

Предварительно были испытаны образцы различной формы для выяснения влияния коронирования электродов. У части образцов это коронирование преднамеренно усиливалось. В результате подобного рода опытов выбрана форма образцов с некоронирующими электродами во всем диапазоне напряженностей (до 10,5 *кв/мм*). Она показана на рис. 4-1. Электроды на образцы наносились троекратным вжиганием серебра. Места серебрения показаны точками. Толщина «рабочей» части равнялась 1—3 *мм*. При таких толщинах можно было делать сравнения значений $\operatorname{tg}\delta$ при одном и том же напряжении моста Шеринга, но при различных напряженностях поля. Все образцы проверялись на спекаемость измерением на куметре значений $\operatorname{tg}\delta$ до и после кипячения в дистиллированной воде [4-2 и 4-3].

По результатам измерений $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ у образцов из Б-17 и из УФ-46 построены кривые (рис. 4-2). По кривым *1* *7* видно, что в температурном диапазоне 26÷80° С при увеличении E значение $\operatorname{tg}\delta$ возрастало по линейному закону. Возможно это связано с ионизацией в газовых порах керамики. При $t = 264 \div 350$° С и $E = 0{,}5 \div 10{,}4$ *кв/мм* изменений $\operatorname{tg}\delta$ не наблюдалось. Только при 383° С зафиксировано очень небольшое приращение диэлектрических потерь. С ионизационными потерями оно не связано и, по-видимому, происходило за счет увеличения числа ионов, которым приложенное поле помогало преодолеть потенциальные барьеры в местах закрепления. По характеру увеличения $\operatorname{tg}\delta$ можно предположить, что у Б-17 имеются такие барьеры с различными энергиями.

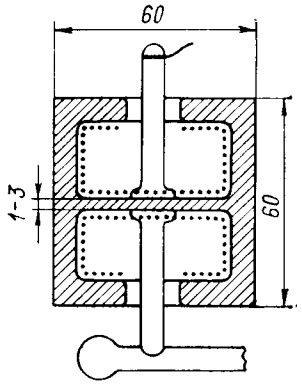


Рис. 4-1. Эскиз формы некоронирующих керамических образцов

Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от E в диапазоне температур 26÷180° С у Б-17 почти прямолинейна. Поэтому для такой зависимости можно получить эмпирическую формулу из уравнения прямой, проведенной через две неизвестные точки. В координатах E и $\operatorname{tg}\delta$

$$\frac{\operatorname{tg}\delta - \operatorname{tg}\delta_1}{\operatorname{tg}\delta_2 - \operatorname{tg}\delta_1} = \frac{E - E_1}{E_2 - E_1} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\delta = AE + B, \qquad (4\text{-}1)$$

где $A = \dfrac{\operatorname{tg}\delta_2 - \operatorname{tg}\delta_1}{E_2 - E_1}$.

Значения постоянных A и B в формуле (4-1) при E, измеренной в *кв/см* для различных температур, приведены в табл. 4-1. По данным табл. 4-1 крутизна подъема кривой от температуры не зависит.

У образцов из УФ-46 небольшое возрастание $\operatorname{tg}\delta$ найдено при температурах 26—120° С. Для этих температур зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ можно представить следующей эмпирической формулой:

$$\operatorname{tg}\delta = A' + B'\left(1 - e^{-0{,}02E}\right), \qquad (4\text{-}2)$$

где E — в *кв/см*. Значения постоянных A' и B' для различных температур приведены в табл. 4-2.

Увеличение $\operatorname{tg}\delta$ в диапазоне 26—120° С можно объяснить ионизационными процессами в газовых порах керамики. При увеличе-

Таблица 4-1

Значения постоянных A и B в формуле (4-1) для Б-17

Температура, °С	$A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-3}$
26	1,75	2,4
104	1,80	3,2
180	1,78	6,9

Таблица 4-2

Значения постоянных A' и B' в формуле (4-2) для УФ-46

Температура, °С	$A' \cdot 10^{-3}$	$B' \cdot 10^{-3}$
26	1,2	1,5
80	3,5	2,0
120	7,0	2,0

нии температуры доля диэлектрических потерь от ионизации в порах делается малой. Значительную роль начинают играть потери сквозной проводимости.

Несколько необычный ход кривых $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ зафиксирован у образцов из муллитовой керамики РФ. Изменение $\operatorname{tg}\delta$ в диапазоне 28—180° С противоположны тому, что найдено для УФ-46. При увеличении E диэлектрические потери у РФ несколько снижаются.

Выше уже сообщалось о возможном существовании у керамических диэлектриков многочисленных центров захвата. Если заря-

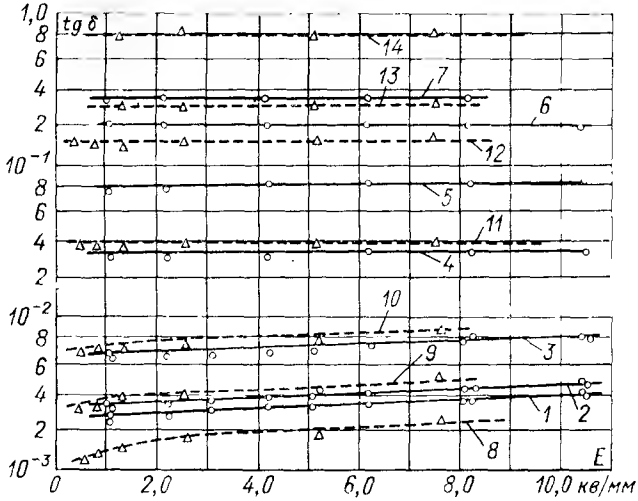


Рис. 4-2. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности приложенного поля при различных температурах у радиокерамических образцов

из стеатита Б-17 (*1* — 26° С; *2* — 104° С; *3* — 180° С; *4* — 264° С; *5* — 301° С; *6* — 350° С; *7* — 383° С) и ультрафарфора УФ 46 (*8* 26° С; *9* — 80° С; *10* — 120° С; *11* — 163° С; *12* — 215° С; *13* — 250° С; *14* — 300° С)

женные частицы, перемещаясь под действием приложенного поля, попадают в такие центры и задерживаются в них, то они практически не будут принимать участия в дальнейших перемещениях, и $\operatorname{tg}\delta$ может уменьшиться с ростом E.

Такая зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ у РФ может быть представлена следующей формулой:

$$\operatorname{tg}\delta = A''e^{-\alpha E} + B''\left(1 - e^{-\beta E}\right). \qquad (4\text{-}3)$$

Здесь E в *кв/см*. Для $t = 28°$ С $A'' = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$; $B'' = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$; $\alpha = 0{,}08$ *см/кв* и $\beta = 0{,}03$ *см/кв*.

При 222÷256° С у этого материала значения $\operatorname{tg}\delta$ оказались независящими от E в пределах 0,3÷9,6 *кв/мм*. При бо́льших температурах значения $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении E возрастали по линейному закону.

У образцов из корундо-муллитового материала КМ-1 в диапазоне температур 25÷250° С и при $E=0{,}45\div5{,}1$ *кв/мм* значения $\operatorname{tg}\delta$ оказались почти неизменными за исключением очень небольшого возрастания при $t=25°$ С и $E=3{,}5\div5{,}1$ *кв/мм*, видимо, от небольшой ионизации в газовых порах. Чтобы избежать недоразумений с диэлектрическими потерями от ионизации в этих порах, необходимо заметить следующее: размеры и форма пор, а также род газа и величина давления в них должны определяться химическим составом и структурой данного керамического материала. Весьма существенным в этом отношении должны быть и технологические особенности изготовления изделий.

Стеатит марки СЦ-4 ($\varepsilon=6{,}5\div7$) отличается от Б-17 только заменой ZrO_2 на ZnO. Но характер изменения $\operatorname{tg}\delta$, как, впрочем, и многие другие электрические свойства, оказался отличным от свойств Б-17. Заметное возрастание $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении E наблюдалось в температурном диапазоне 26÷200° С. Только при температуре ~300° С $\operatorname{tg}\delta$ оставался почти неизменным (табл. 4-3). Поскольку возрастание $\operatorname{tg}\delta$ наблюдалось при высокой температуре, когда потери сквозной проводимости были сравнительно велики, то можно определенно утверждать, что это возрастание в основном не было связано с ионизационными потерями.

Таблица 4-3

Значения $\operatorname{tg}\delta$ у образцов из СЦ-4 при различных температурах t и напряженностях приложенного поля E
($f=50$ *гц*)

t, °С	При E, *кв мм*			
	0,5	2,0	5,0	7,4
27	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
100	$4{,}2\cdot10^{-3}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
200	$2{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}2\cdot10^{-2}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$
300	0,16	0,16	0,17	0,19

Измерения $\operatorname{tg}\delta$ у образцов из Т-80 производились при $E=0{,}3\div6{,}1$ *кв/мм*. Несомненно, что и эти образцы имели какое-то количество газовых пор и в них происходила ударная ионизация. В § 3-1 приводились данные о значительной зависимости величин σ от E у такого же по химическому составу материала Т-75 (за исключением пластифицирующих добавок). По всему этому можно было бы ожидать и увеличения $\operatorname{tg}\delta$ при возрастании E. Но диэлектрические потери оказались почти не зависящими от напряженности поля. Основной механизм этих потерь у Т-80 неясен.

Для радиокерамического материала типа перовскита Т-150 с $\varepsilon\approx150$ кривые зависимости $\operatorname{tg}\delta=f(E)$ приводятся на рис. 4-3. По ним видно, что при $t=27\div116°$ С указанная зависимость отличается от всех остальных. Вначале происходит снижение $\operatorname{tg}\delta$ до

$E \approx 1{,}7$ *кв/мм*, а затем возрастание. Для $t = 27°$ С значения $\operatorname{tg}\delta$ можно выразить следующей формулой:

$$\operatorname{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-4} e^{-0{,}15E} + 3{,}3 \cdot 10^{-4} \left(1 - e^{-0{,}02E}\right).$$

Следует отметить, что при увеличении температуры до 210° С у Т-150 значения $\operatorname{tg}\delta$ возрастают, но при более высоких t уже наблюдается снижение. Это обстоятельство указывает на более сложную зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ и на совсем другой механизм

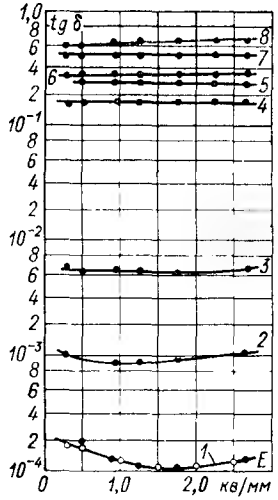


Рис. 4-3. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности приложенного поля при различных температурах у образцов из радиокерамического материала Т-150

1 — 27° С; *2* — 80° С; *3* — 116° С; *4* — 157° С; *5* — 263° С; *6* — 175° С; *7* — 234° С; *8* — 210° С

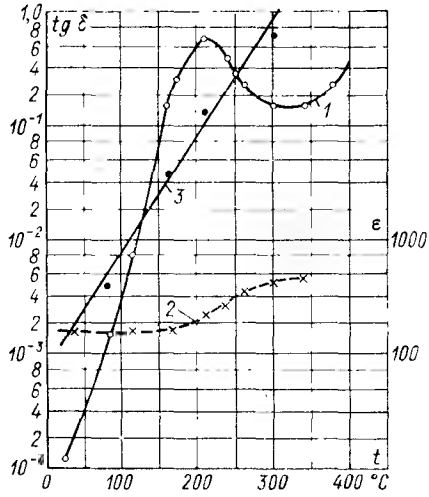


Рис. 4-4. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ и ε от температуры у радиокерамических образцов

1 — $\operatorname{tg}\delta$ у образцов из Т-150 при $E = 9$ *кв/см*; *2* — значения ε у образцов из Т-150; *3* — значения $\operatorname{tg}\delta$ у образцов из УФ 46 при $E = 13$ *кв/см*

диэлектрических потерь. В данном случае имеет место температурный максимум $\operatorname{tg}\delta$, как это видно на рис. 4-4. Здесь же приводится и зависимость $\varepsilon = f(t)$. По-видимому, значительная доля диэлектрических потерь у Т-150 вызывается релаксационным механизмом. Для сравнения там же (рис. 4-4) приведена зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(t)$ для образцов из ультрафарфора (УФ-46). Из кривой *1* видно, что максимум $\operatorname{tg}\delta$ у Т-150 приходится на температуру $\sim 210°$ С, а при $t \approx 325°$ С зафиксирована точка перегиба.

Из изложенного можно сделать вывод, что каждый радиокерамический материал в отношении зависимости $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ имеет свои индивидуальные особенности, определяемые химическим составом материалов и их структурой. Объяснить эти особенности в деталях пока не представляется возможным.

4-2. Изменение tg δ у радиокерамических материалов при дополнительном смещающем электрическом поле

Явление диэлектрических потерь предполагает определенное смещение заряженных частиц и повороты диполей у диэлектриков. В случае ионизации в газовых порах за полпериода приложенного напряжения заряженные частицы осаждаются на стенках и создают поле обратного направления. В следующий полупериод поэтому условия ионизации облегчаются. Если за один полупериод затормозить перемещение заряженных частиц, то в отношении общих потерь должны произойти определенные изменения и, как можно предполагать, не всегда в сторону уменьшения, особенно там, где действуют упругие силы. Подобного рода ограничения для смещающихся заряженных частиц при анализе данных об изменениях tg δ могут дать добавочную информацию.

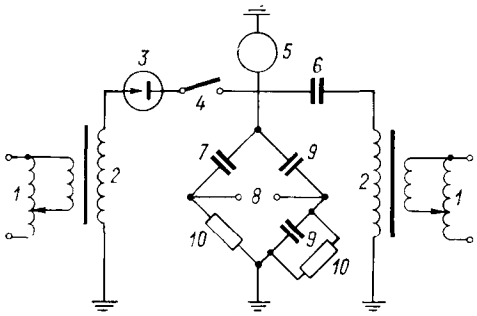


Рис. 4-5. Схема измерения tg δ с наложением постоянного смещающего напряжения

1 — автотрансформаторы; *2* — высоковольтные трансформаторы; *3* — высоковольтный вентиль; *4* — выключатель; *5* — киловольтметр; *6* — разделительная емкость; *7* — измеряемый объект; *8* — нулевой указатель; *9* — емкости; *10* — сопротивления

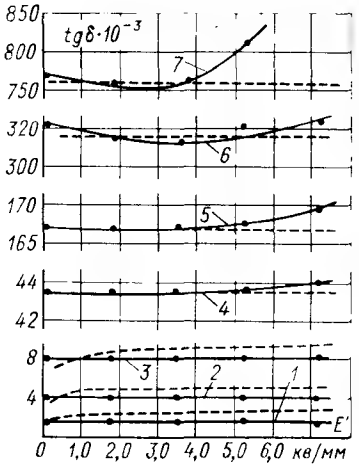


Рис. 4-6. Кривые изменения tg δ у образцов из УФ-46 в зависимости от величины постоянной смещающей напряженности E' и переменной E (штриховые линии) при различных температурах

1 — 24° С; *2* — 80° С; *3* — 120° С; *4* — 163° С; *5* — 215° С; *6* — 250° С; *7* — 300° С

Исходя из этих соображений, автором была предложена соответствующая схема измерений tg δ (рис. 4-5). В мост Шеринга включен высоковольтный трансформатор *2*, разделительный конденсатор *6* и высоковольтный вентиль *3*. Напряжение выпрямительного устройства (15 *кв*) можно изменять от нуля. Конденсатор *6* ($C=1$ *мкф*) разделял высоковольтные трансформаторы. Таким путем на переменное напряжение моста можно было накладывать постоянное. Конденсатор *6* также сглаживал неравномерность однополупериодного выпрямления.

Предварительные опыты показали, что выпрямительная установка в схеме моста не вносит неточности в измерения. Это можно

видеть из табл. 4-4 [4-3]. Форма образцов, у которых производились измерения $\operatorname{tg}\delta$ по схеме на рис. 4-5, была такой же, как и на рис. 4-1. Напряженность моста при измерениях (50 *гц*) не менялась и равнялась 0,6 *кв/мм*, а напряженность смещающего постоянного поля E' изменялась в пределах 0,9÷9 *кв/мм*.

На рис. 4-6 приводятся кривые изменения величин $\operatorname{tg}\delta$ у образцов из корундовой керамики (УФ-46) при различных напряженностях постоянного смещающего поля E' в температурном диапазоне 24÷300° С. Для сравнения нанесены штриховые кривые изменения $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ у образцов из такого же материала, такой же формы, но без смещающего напряжения E_1 (обычный мост Шеринга). Сравниваемые кривые записаны при одних и тех же температурах. Из рис. 4-6 видно, что в то время как при увеличении переменной напряженности E в температурном диапазоне 26÷120° С значения $\operatorname{tg}\delta$ возрастали (штриховая линия), при увеличении смещающей напряженности E' такого возрастания не происходило (сплошные линии). При температурах 163÷215° С соотношение в некотором роде изменилось на обратное. Значения $\operatorname{tg}\delta$ при возрастании переменной напряженности E оставались неизменными, а при увеличении E' возрастали. В случае повышенных температур наблюдалась более сложная зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(E')$. При сравнительно небольших E' значения $\operatorname{tg}\delta$ уменьшались, а потом увеличивались.

Таблица 4-4

Значения $\operatorname{tg}\delta \cdot 10^{-3}$ керамического образца без подключения и с подключением выпрямительной установки к мосту Шеринга при толщине образца 1,5 *мм*

Переменное напряжение моста, *кв*	Выпрямительная установка подключена без напряжения	Работает только мост Шеринга
0,7	1,74—1,75	1,73
2,8	1,80—1,82	1,81
5,6	1,87—1,88	1,90
8,5	2,12—2,13	2,12
11,3	2,20 -2,21	2,22
14,4	2,29—2,30	2,29

Возрастание $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении E (переменного) в температурном диапазоне 26÷120° С в § 4-1 было объяснено ионизацией в газовых порах керамики. При таких же по величине напряженностях, но постоянном электрическом поле E' возрастания $\operatorname{tg}\delta$ не наблюдалось. Из этого можно сделать вывод, что при постоянном напряжении интенсивность ионизационных процессов весьма мала. При температурах больше 163° С и $E' > 3{,}0 \div 4{,}0$ *кв/мм* $\operatorname{tg}\delta$ несколько возрастает. Следовательно, в данном случае повышенная температура и электрическое поле активизировали смещение новых заряженных частиц.

Начальное снижение $\operatorname{tg}\delta$ при температурах 250÷300° С можно так же, как и в § 4-1, объяснить захватом некоторого количества заряженных частиц акцепторными центрами в черепке. Возможно, что степень закрепления при этом была небольшой и в случае увеличения E' эти захваченные частицы снова делались активными. При такой же напряженности переменного электрического поля

(50 *гц*) малоподвижные заряженные частицы за время одного полупериода (0,01 *сек*) были не в состоянии заметно переместиться.

В принципе такие же кривые, как на рис. 4-6, получены и для радиостеатита Б-17. При $t \approx 350°$ С значения $\operatorname{tg}\delta$ сравнительно круто снижались в диапазоне $E' = 0{,}3 \div 3$ *кв/мм*, а при больших E' начинали возрастать. Установлено, что значения $\operatorname{tg}\delta$ также не зависят от E' в температурном диапазоне $26 \div 180°$ С. Примерно то же зафиксировано и у образцов из муллитовой керамики (РФ). В области $t > 150°$ С у этого материала $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении E' несколько возрастал, но от напряженности переменного электрического поля не зависел.

Здесь снова может быть выдвинут тот же довод о малом времени действия поля в одном направлении и вместе с тем напрашивается вопрос о влиянии длительности приложения постоянного смещающего напряжения. У образцов же из РФ значения $\operatorname{tg}\delta$ от длительности действия $E' - 2{,}4$ *кв/мм* за время 1 - 20 *мин* не менялись.

Как показали измерения по схеме на рис. 4-5, на величину $\operatorname{tg}\delta$ образцов из рутиловой керамики Т-80 смещающее постоянное напряжение не оказывает влияния, но лишь до температуры 90° С. При более высоких t значения $\operatorname{tg}\delta$ с увеличением E' возрастают и особенно сильно при $t \geqslant 170°$ С. В § 4-1 было сообщено о том, что диэлектрические потери у этого керамического материала от напряженности переменного (50 *гц*) электрического поля почти не зависят в температурном диапазоне $24 \div 216°$ С. На основании этих данных можно было предполагать, что на величину $\operatorname{tg}\delta$ должно оказывать влияние время приложения смещающего постоянного напряжения. Поэтому измерения $\operatorname{tg}\delta$ были произведены при неизменной напряженности смещающего поля $E' - 3{,}0$ *кв/мм* и такой же неизменной переменной напряженности измерительного моста, но длительность действия E' изменялась в диапазоне $1 \div 20$ *мин*. Полученные кривые приведены на рис. 4-7. Судя по этим кривым, значения $\operatorname{tg}\delta$ действительно начинают возрастать даже при 90° С, а в случае $t = 124°$ С за первые 10 *мин* диэлектрические потери, видимо, увеличились до возможного при данных условиях предела.

Можно полагать, что при наложении постоянного напряжения в диэлектрике возникает как бы междуслойная поляризация с образованием объемных зарядов или в объеме, или около электродов. При таких сравнительно небольших температурах электроны, перемещаясь, закрепляются на дефектах в кристаллических ячейках и в том числе на поверхностных уровнях или, вообще, на поверхностях раздела этих ячеек и стекловидных прослоек. Подобного рода поляризация сопровождается диэлектрическими потерями. Из теории для двухслойного конденсатора [4-4] известно, что

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1 + [(\tau_1 + \tau_2)\,\tau - \tau_1\tau_2]\,\omega^2}{(\tau_1 + \tau_2 - \tau)\,\omega + \tau_1\tau_2\tau\omega^3},$$

где τ_1 и τ_2 — постоянные времени для первого и второго слоев,

$$\tau = \frac{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1}{4\pi\,(d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1)}.$$

Из кривой *6* (рис. 4-7) видно, что при переменном напряжении ($E=3{,}0$ *кв/мм*) без подключения E' даже при $t=254°$ С, когда σ сравнительно велика, tgδ почти не изменяется.

Из этого следует, что влияние нагревания образца за время измерения, если и оказывало влияние, то очень небольшое.

О том же свидетельствует и асимптотический ход кривой *3* (рис. 4-7).

Данные измерений tg δ при смещающих E' у образцов из радиокерамического материала типа перовскит (Т-150) собраны в табл. 4-5. Увеличение tg δ следует отнести за счет ионизации в газовых порах. Если стенки пор делаются хорошо проводящими, то, как отмечалось ранее, ионизация может происходить и при постоянном напряжении. Возможно, что такая ситуация имеет место в порах образцов из Т-150 после восстановления титана.

Вообще же закономерности изменения tg δ при этом получились сложными. Для объяснения их нет достаточного экспериментального материала, который вообще мог бы быть получен на образцах с более простой структурой и с введенными известными присадками.

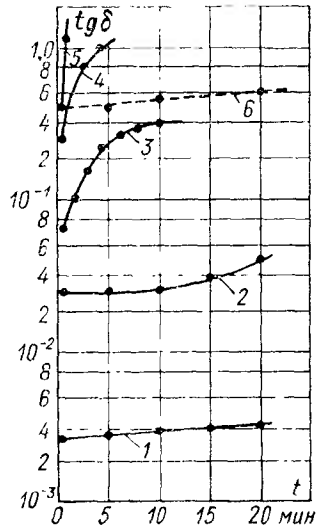


Рис. 4-7. Зависимость tg δ у образцов из Т-80 от длительности действия наложенной постоянной напряженности $E'=3$ *кв/мм* и переменной $E=3$ *кв/мм*

1 — 24° С; *2* — 90° С; *3* — 124° С; *4* — 170° С; *5* — 216° С; *6* — 254° С (измерения при $t=254°$ С проводились без подключения смещающей E')

Таблица 4-5

Напряженность постоянного смещающего поля E' (*кв/мм*), выше которой у радиокерамических образцов из Т-150 (керамика типа перовскита) изменяется tgδ

Температура, С	Снижается	Увеличивается	Без изменения	Температура, °С	Снижается	Увеличивается	Без изменения
27	—	2,3	—	234	—	—	0,1—4,8
80	—	—	0,1—4,8	263	—	1,3	—
115	—	—	0,1 —4,8	300	-	3,0	—
157	2,3	—	—	342	0,1—2,3	2,3—4,8	—
175	1,2	—	-	385	0,1 2,3	2,3 4,8	—
210	1,0	—	—				

4-3. Диэлектрические потери у твердых диэлектриков в сильных электрических полях при высоких частотах и повышенных температурах

Поведение твердых диэлектриков при высоких частотах, повышенных температурах и напряженностях приложенного поля представляют практический интерес. Трудности соответствующих измерений в основном заключаются в отсутствии хорошо разработанной методики.

Часто для таких целей применяют калориметрические методы [4-5, 4-6], т. е. измеряют выделяющееся тепло в диэлектриках.

Для теплового баланса выделяющегося в диэлектрике тепла и потерь его вследствие теплообмена с окружающей средой можно написать следующее равенство:

$$0{,}24C\omega U_{эфф}^2 \operatorname{tg}\delta d\tau = m\lambda d\tau + h(T - T_0)\, d\tau, \tag{4-4}$$

где C — емкость образца; ω — круговая частота; U — приложенное напряжение; m — масса образца; λ его удельная теплопроводность и h — коэффициент теплоотдачи.

Решением этого уравнения будет:

$$T - T_0 = \Delta T = \frac{A}{h}\left(1 - e^{-\frac{h\tau}{m\lambda}}\right). \tag{4-5}$$

Здесь $A = 0{,}24c\omega U_{эфф}^2 \operatorname{tg}\delta$. Из формулы (4-5) можно бы было определить $\operatorname{tg}\delta$, но в нее входит коэффициент h. Он зависит от формы образца, состояния его поверхности, градиента температуры между образцом и средой и т. д. Поэтому определить его трудно. Положение упростится, если рассматривать малое время нагрева (нестационарный случай):

$$\frac{h}{m\lambda}\tau \ll 1. \tag{4-6}$$

Тогда, принимая во внимание только первый член разложения $e^{-\frac{h}{m\lambda}\tau}$, для (4-5) получим:

$$\Delta T = \frac{A}{m\lambda}\tau. \tag{4-7}$$

Но возникает вопрос о том, достаточно ли время τ в этой формуле для заметного нагревания образца и не слишком ли оно мало для проведения опытов? Поскольку теоретический подсчет τ наталкивается на большие трудности, оно было определено экспериментально. Для этого записывались кривые зависимости нагревания образцов от времени. Эксперимент был проведен с несколькими материалами различной формы. Оказалось, что линейная зависимость нагрева ΔT практически сохраняется в течение 5—6 *мин* вне зависимости от формы образцов. Уравнение (4-4) справедливо

для всего объема диэлектрика. Поэтому измеряемая температура тела должна соответствовать средней (интегральной)

$$T = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} T d\Omega,$$

где Ω — объем.

Поскольку нагрев образца должен измеряться по повышению температуры наружной поверхности, то при однородном электрическом поле, когда по объему тепло выделяется равномерно, температура наружной поверхности образца будет равна средней для объекта. При неоднородном поле в различных точках объема диэлектрика будет выделяться разное количество тепла и измеряемая температура будет отличаться от средней, но с течением времени будет происходить выравнивание.

При нагревании образцов обычно диэлектрические потери увеличиваются

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_0 e^{B\frac{T-T_0}{TT_0}}. \tag{4-8}$$

Здесь T_0 — температура окружающей среды, а T — температура, до которой нагрелся диэлектрик; $\operatorname{tg}\delta_0$ — значение угла потерь при температуре T_0; B — постоянная.

Если время нагрева мало и теплообменом с окружающей средой можно пренебречь, то из (4-4) и (4-8) получится:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{A_0}{m\lambda} e^{B\frac{T-T_0}{TT_0}}, \tag{4-9}$$

где $A_0 = 0{,}24C\omega U^2_{\text{эфф}} \operatorname{tg}\delta_0$. При условии $B\dfrac{T-T_0}{TT_0} < 1$ из решения (4-9) следует:

$$\Delta T\left[1 - B\frac{\Delta T}{T_0(T+T_0)}\right] = \frac{A_0\tau}{\lambda m}. \tag{4-10}$$

В случае

$$B\frac{\Delta T}{T_0(T+T_0)} \ll 1 \tag{4-11}$$

уравнение (4-10) переходит в (4-7).

Обычно B не превышает 10^4. Поэтому из (4-11)

$$\Delta T \ll 10^{-4} T_0 (T + T_0).$$

Пользуясь этим неравенством, можно подобрать допустимую величину нагрева, при котором с достаточной степенью точности будет справедлива формула (4-7). Если исследуемый диэлектрик имеет большие потери, то уменьшением приложенного напряжения или времени нагрева необходимо снизить нагрев, чтобы выполнялось условие (4-11).

Расчетную формулу для $\operatorname{tg}\delta$ можно получить подстановкой в (4-7) значения A:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{m\lambda\Delta T}{0{,}24\omega C U^2_{\text{эфф}}\tau}. \tag{4-12}$$

Если образец имеет малую толщину и значительную теплопроводность, то (4-12) можно пользоваться и в случае неоднородного поля. Величины λ и C определяются на той же установке, на которой определяется ΔT, приложенное напряжение $U_{эфф}$, частота ω и время τ.

В работе [4-7] показано, что теплоемкость можно определить из выражения

$$\lambda_1 = \lambda_2 \frac{\rho_2 v_2 s_1 \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_2}{\rho_1 v_1 s_2 \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_1}, \qquad (4\text{-}13)$$

где v и s — объем и поверхность тела; ρ — плотность вещества; $\frac{\partial T}{\partial \tau}$ — скорость охлаждения (изменение температуры со временем).

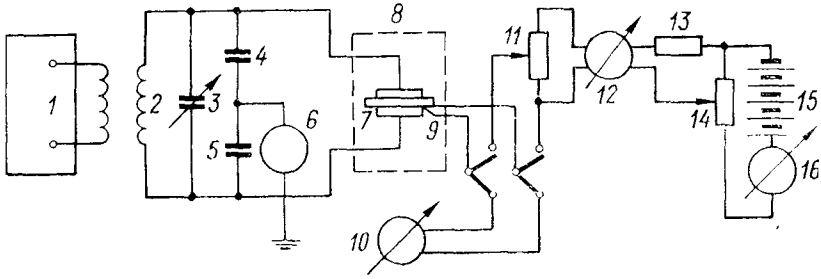


Рис. 4-8. Принципиальная схема измерений tg δ по нестационарному калориметрическому методу

Индексы 1 и 2 относятся к исследуемому диэлектрику (керамика, слюда и т. д.) и эталону. В качестве такого эталона можно выбрать плавленый кварц.

Подстановкой (4-13) в (4-12) получаем окончательную расчетную формулу для tg δ. Необходимо только учесть, что емкость $C = C_0 + \Delta C$, где C_0 — емкость образца при комнатной температуре, а ΔC — часть ее, связанная с изменением ε.

На рис. 4-8 приведена принципиальная схема измерений tg δ по изложенному методу. Здесь *1* — генератор высокочастотных колебаний, индуктивно связанный с измерительным контуром через катушку индуктивности *2*; *3* — подстроечный конденсатор; *4* и *5* емкостный делитель; *6* — измеритель напряжения; *7* — исследуемый диэлектрик; *8* — тигельная печь; *9* — термопара. Проградуированный конденсатор *3* при настройке в резонанс позволяет фиксировать увеличение или уменьшение емкости вследствие изменения ε образца при нагревании.

Платино-платинородиевая термопара *9* должна быть плотно прижата к исследуемому образцу *7*. Она предназначена не только для измерения температуры образца, но и определения его высокочастотного нагрева. Эти две операции могут осуществляться

подключением термопары либо к прибору *10* (милливольтметр), проградуированному по стоградусной шкале, либо к дифференциальному гальванометру *12* (при измерении высокочастотного нагрева образца). Шунт *11* предназначен для изменения чувствительности. Термо-э. д. с. термопары от нагрева печи компенсировалась пропусканием тока через вторую катушку гальванометра. Ток можно изменять сопротивлениями *13* и *14*, которые вместе с батареей *15* и миллиамперметром *16* составляли схему компенсации.

До включения напряжения U и после его выключения записывались кривые зависимости температуры образца от времени. Экстраполяцией кривых к моменту выключения поля определялся нагрев образца ΔT.

Приложенное напряжение к образцам можно измерять вольтметром (с делителем), время нагрева τ — секундомером, частоту — волномером. Максимальная погрешность при $\operatorname{tg}\delta = 10^{-5} \div 10^{-4}$ равна $\sim 33\%$. В табл. 4-6 сравниваются значения $\operatorname{tg}\delta$, измеренные на установке (рис. 4-8) и полученные другими методами.

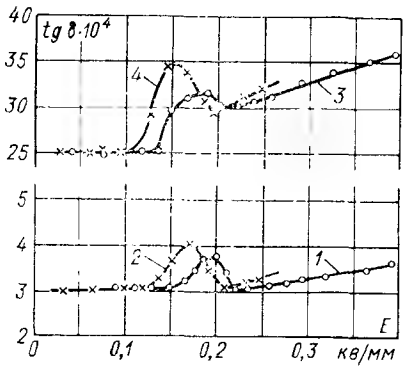


Рис. 4-9. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности поля E

1 — f=7,65 *Мгц* и t=20° С; *2* — f=20,5 *Мгц* и t=20° С; *3* — f=7,65 *Мгц* и t=230° С; *4* — f=20,5 *Мгц* и t=230° С

По этому методу были произведены измерения $\operatorname{tg}\delta$ в зависимости от напряженности приложенного поля у образцов из керамического материала, состоящего из онотского талька (91,6%), ельнинского каолина (5,2%) и боратита (3,2%). На рис. 4-9 приведены кривые $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ этого керамического материала при различных температурах. На кривых хорошо различимы максимумы $\operatorname{tg}\delta$, соответствующие $E_{эфф} \approx 0{,}15 \div 0{,}2$ *кв/мм*. В [4-11] появление этих максимумов объяснено ионизационными процессами в газовых включениях керамики. При увеличении частоты появление максимумов

Таблица 4-6

Значения $\operatorname{tg}\delta$, полученные на нестационарной калориметрической установке (рис. 4-8)

Диэлектрик	Измеренные*	Полученные другими методами
Плавленый кварц	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1{,}0—1{,}3) \cdot 10^{-4}$ [4-8 и 4-9]
Керамика М-4	$(2{,}4-2{,}6)10^{-4}$	$(2-4) \cdot 10^{-4}$
Фторопласт-4	$2{,}13 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
Полиэтилен	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$(3-4) \cdot 10^{-4}$ [4-10]

* Измерения произведены при f 10^7 *гц*

фиксировалось при меньших E. То же — при возрастании температуры окружающей среды. Поскольку ионизация может происходить каждый полупериод, то смещение максимумов в сторону меньших E при увеличении f считается вполне объяснимым. Что же касается температурного смещения максимума, то его следует объяснить некоторым снижением электрической прочности воздуха или вообще газа в порах.

После достижения максимума значения $\operatorname{tg}\delta$ снижаются и затем снова возрастают. Это возрастание тем резче, чем выше температура окружающей среды.

4-4. Диэлектрические потери у стекол и ситаллов

В § 4-1 возрастание значений $\operatorname{tg}\delta$ при определенных напряженностях приложенного поля и не очень высоких температурах объяснялось ионизацией в газовых порах. В керамических изделиях поры имеют различную форму, а размеры их изменяются в довольно широких пределах. У стекол же, как правило, нет газовых пор, но зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(E)$ в принципе такая же, как и у керамических материалов.

Для измерений диэлектрических потерь на мосте Шеринга были изготовлены из стекла некоронирующие образцы, по форме похожие на керамические (см. рис. 4-1), но без загибов к электродам (форма двусторонних бочонков). Химический состав стекла был следующий:

Окислы	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3	ZnO	As_2O_3
Количество, %	68,25	6,00	4,00	16,50	5,00	0,25

Измерения производились в температурном диапазоне 26÷150° С и при напряженностях поля 1—6,8 *кв/мм* при $f=50$ *гц*. На рис. 4-10 приводятся соответствующие кривые. Из них можно заключить, что при 26° С и $E \geqslant 4$ *кв/мм* происходило некоторое увеличение $\operatorname{tg}\delta$. При более высоких температурах (50—100° С) значения $\operatorname{tg}\delta$ от E в указанном диапазоне не зависят. Видимо, та доля диэлектрических потерь, которая при более низких температурах зависела от величины E, оказалась сравнительно малой. Но при более высоких температурах (150° С) эти потери снова стали зависеть от E, но несомненно уже в «новом качестве».

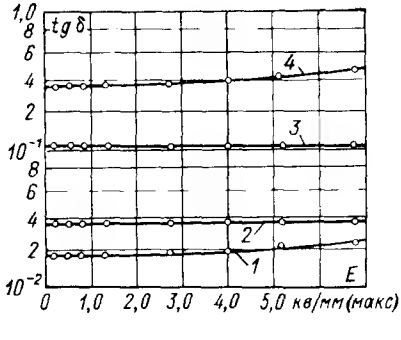


Рис. 4-10. Изменение $\operatorname{tg}\delta$ у стекла при различных напряженностях приложенного поля ($f=50$ *гц*) в температурном диапазоне 26—150° С

1 — 26° С; *2* — 50° С; *3* — 100° С; *4* — 150° С

В стекло было введено большое количество Na_2O. Ранее уже отмечалось, что в силу своей одновалентности ионы Na^+ связаны с ионами кислорода только одной связью, и потому не могут быть прочно закреплены в структурной сетке стекла. По этой причине около ионов Na^+ должно быть некоторое разрыхление. В § 3-2 и 3-4 уже приводились данные о том, что ионная электропроводность у некоторых сортов керамики и стекла при не очень высоких температурах прежде всего осуществляется одновалентными ионами щелочных металлов, если, конечно, они входят в химический состав этих материалов.

По-видимому, неупругие смещения таких частиц у стекол играют значительную, если не решающую роль в отношении увеличения $\operatorname{tg}\delta$. Можно полагать, что такого рода смещения происходят именно в местах с разрыхленной структурой, о чем упоминалось выше. В радиокерамических материалах эти потери склады-

ваются с потерями от ионизации в порах При увеличении температуры до 150° С активизируются более прочно закрепленные ионы Na^+.

В § 2-3 приводились данные об увеличении электрической прочности и удельного объемного сопротивления ρ у некоторых закристаллизованных образцов из ситаллов по сравнению со стекловидными, не закристаллизованными образцами. Эти образцы (№ 1, 2и 3) различались добавками Ag и Au (табл. 4 7). У таких ситаллов были измерены диэлектрические потери тоже в стекловидном состоянии, когда они прозрачны и поле их закристаллизовывания, когда структура их делалась поликристаллической и прозрачность терялась. К сожалению, не было возможности приготовить образцы такой формы, при которой можно было бы производить измерения при повышенных E и определить зависимость $\operatorname{tg}\delta = f(E)$. Измерения проводились на куметре при $f = 1$ *Мгц*. Данные, полученные при этом, приведены в табл. 4-7.

Таблица 4-7

Значения tg δ у образцов из ситаллов до и после кристаллизации при прогревании в течение 30 *мин*

Образцы	Температура, °С	tg δ	Образцы	Температура, °С	tg δ
1	Не прогрет (стекловидный)	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	2	800	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$
			2	900	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$
1	800	$9 \cdot 10^{-3}$	3	Не прогрет	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
1	900	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	3	800	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$
2	Не прогрет	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	3	900	$8{,}10^{-3}$

Из табл. 4-7 видно, что диэлектрические потери после кристаллизации заметно снижаются, а у образцов из ситалла № 1 с небольшими добавками Ag (0,02%) величина tg δ оказалась зависящей от температуры кристаллизации.

Опыты показали, что при t 800° С и выше предварительное облучение ультрафиолетовыми лучами не оказывают влияния на процесс кристаллизации, но при $t = 500 : 600°$ С это влияние заметно. Оно ускоряет кристаллизацию Действие его сказывалось и в изменении окраски образцов.

Рентгеновский анализ показал, что структурные изменения при кристаллизации у всех перечисленных ситаллов приблизительно одинаковы. При сравнительно низких температурах образуется кристаллическая структура Li_2OSiO_2. Об этом можно было заключить по дифракционным максимумам на рентгенограммах.

При повышении температуры кристаллизации до 900° С появлялись новые дифракционные максимумы. Из этого можно было сделать вывод о том, что процесс кристаллизации продолжал развиваться. В формировании кристаллической решетки начинали принимать участие ионы Al^{3+}. Наиболее вероятно происходило образование β-сподумена ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$).

Резкое изменение электрических и некоторых иных свойств при кристаллизации наблюдалось у ситаллов, по химическому составу близких к цельзиану ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$), содержащих TiO_2 в качестве минерализатора [4-12].

Исследовались диски диаметром 50 мм и толщиной 2÷3 *мм*. Электроды наносились вжиганием серебра. Измерения производились на мостах и куметрах, а при $f = 10^{10}$ и $3{,}7 \cdot 10^{10}$ — использовались цилиндрические резонаторы [4-13].

Полученные данные о частотной зависимости tg δ у ситалла при $t = 20°$ С приведены на рис. 4-11. Здесь кривая *1* относится к незакристаллизованному ситаллу в стекловидном состоянии. Для него характерно увеличение tg δ при повышении частоты в диапазоне 10^7—10^{10} *гц*. У образцов, закристаллизованных при различных температурах, ход изменения tg δ не одинаков.

Можно полагать, что снижение tg δ, как уже замечалось, связано с уменьшением разрыхленности в структурах ситаллов, при переходе к поликристаллическому состоянию. Возрастание же tg δ в области частот 10^{10} *гц* возможно

вызывается резонансной поляризацией, когда частота приложенного поля оказывается близкой к частоте колебаний заряженных частиц при тепловом движении. Такая поляризация, как известно, имеет в основе упруго-ионное или упруго-дипольное смещение.

Кривая *6* (рис. 4-11) относится к закристаллизованным ситаллам кордиеритовой системы $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ [4-13] и приведена для того, чтобы показать

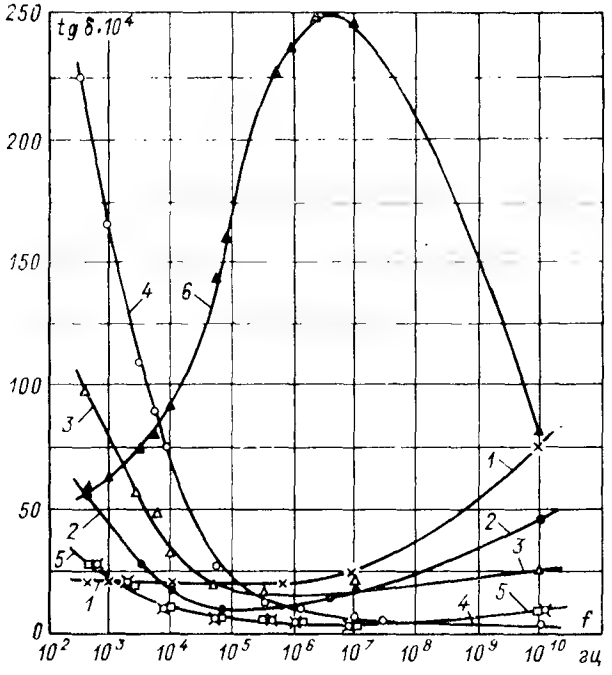


Рис. 4-11. Зависимость tg δ ситаллов от частоты приложенного напряжения при 20° С

1 — исходное стекло не закристаллизованное; *2* — закристаллизовано при ~ 1100° С; *3* — закристаллизовано при 1100° С; *4* — закристаллизовано при 1200° С; *5* — закристаллизовано при 1250 и 1300° С; *6* — кривая для ситаллов кордиеритовой системы

совсем иной релаксационный характер диэлектрических потерь. Из этого сопоставления можно получить представление о роли химического состава ситаллов и их структуры.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ПОРИСТОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

5-1. Особенности спекания некоторых керамических материалов, образование пор и ионизационные процессы в них

Хорошо известно, что только после обжига керамические изделия приобретают плотную структуру с нужными электрическими свойствами. Механическая прочность изделий резко возрастает. От-

носительно механизма спекания имеются различные точки зрения. По Френкелю, например, между спекающимися частицами вначале происходит увеличение площади контакта. Если размолотые частицы сырьевых материалов керамики представить шариками (рис. 5-1), то эту начальную стадию спекания будут характеризовать элементы группы *1*.

В зависимости от тонины помола необожженные детали содержат от 25 до 50% объемных пор. В процессе обжига пористость (*1*, *2*, *3* на рис. 5-1) уменьшается, а объемная усадка равна уменьшению объема пор. Обычно при обжиге размеры пор и их форма изменяются. Движущей силой в процессе уплотнения считают поверхностную энергию. Перенос вещества при усадке может осуществляться вязким течением [5-1], поверхностной и объемной диффузией [5-2 и 5-3], пластической деформацией и испарением. Однако наиболее распространенным механизмом, по-видимому, является диффузия и вязкое течение.

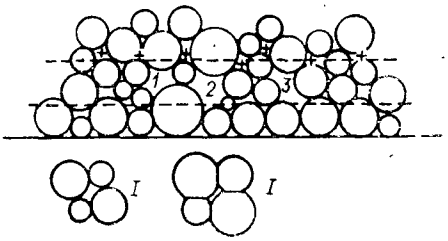


Рис. 5-1. Эскиз расположения размолотых и спрессованных компонент керамического материала до обжига

По теории [5-2] основным механизмом спекания следует считать диффузию или самодиффузию атомов и вакансий. Поры в черепке по этой теории образуются от коагуляции вакансий в момент спекания.

Если поры между шариками закрываются на ранней стадии спекания (рис. 5-1), то в них должен оставаться воздух или другой газ, образующийся при сгорании связки, а также проникающий из горна. При повышении температуры давление газа в закрытых порах должно возрасти. Форма пор от равномерного давления газа во все стороны, наиболее вероятно, будет приближаться к круглой. По окончании же спекания и охлаждения в таких порах возможно образование вакуума.

При выгорании связки и разложении шихты выделяются газообразные вещества. Это, как и возгонка атомов [5-4], может оказать определенное влияние на образование пористости. Кроме того, в топочных газах присутствуют водород, азот, кислород, водяной пар, окись и двуокись углерода и др. [5-5]. В результате захвата газов порами снижается величина конечной плотности, которая может быть достигнута обжигом.

Водород, водяной пар и отчасти кислород могут удаляться из закрытых пор вследствие растворения и диффузии. Но газы с меньшей растворимостью, такие, как окись углерода, углекислый газ и особенно азот, обычно не удаляются из закрытых пор. Можно представить случай, когда сферические поры закрываются при общей пористости материала, скажем 10%, и парциальном давлении азота примерно 0,8 *атм*. В процессе же спекания, когда

пористость уменьшается до 1%, давление в таких порах может возрасти ориентировочно до 8 *атм*. После остывания изделия давление в замкнутом объеме снизится, но, по-видимому, все же не исключено образование пор с повышенным давлением [5-6].

В процессе спекания, видимо, возможны случаи, когда в один из элементов группы *I* (рис. 5-1) с определенным химическим составом диффундирует больше атомов или ионов, чем в обратном направлении от другого элемента с иным химическим составом.

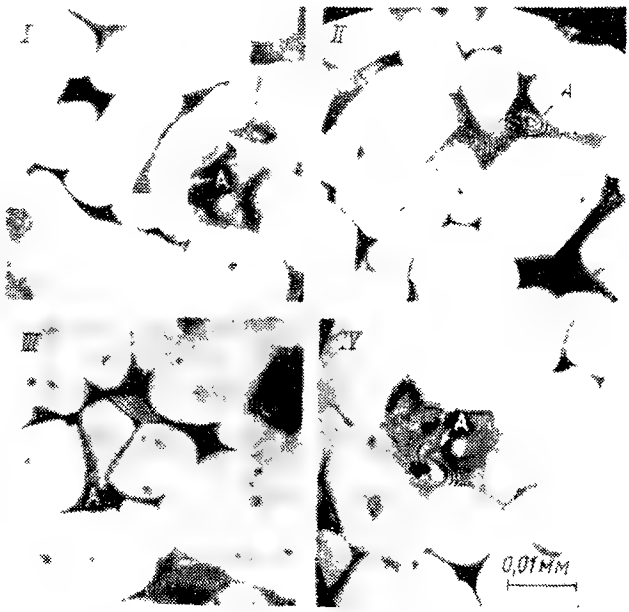


Рис. 5-2. Микрофотография образцов из рутиловой керамики Т-80

Тогда в одном из них будет недостаток атомов и избыток вакансий, а в другом избыток атомов и недостаток вакансий (эффект Киркендаля). У окисла с избытком вакансий в начальную стадию спекания может произойти сжатие, а при коагуляции вакансий могут образоваться поры. В окисле же с избытком атомов возможны уплотнения и растяжения. Если не произойдет дальнейшего перераспределения атомов в процессе спекания, то растяжения могут повести к образованию микротрещин. В порах, образовавшихся от коагуляции вакансий, наиболее вероятно, будет пониженное давление газа.

При спекании образцов из рутиловой керамики, как показали опыты, образование зерен кристаллической фазы происходит при участии винтовых дислокаций [5-7]. Если последние имеют вектор Бургерса больше 10 Å, то, по данным [5-8], могут образоваться полости диаметром в несколько микронов.

Винтовые дислокации при спекании Т-80 можно было наблюдать на микрофотографиях, снятых у образцов, спеченных при $t = 1350 \div 1400°$ С. Несколько вырезок из микрофотографий с такими дислокациями приведено на рис. 5-2. Особенно наглядной в этом отношении является кристаллическая ячейка *А* на рис. 5-2, *III*. Эта ячейка как бы набрана из отдельных пластин. Длина ее равна $\sim 0{,}013$ *мм*. Можно предполагать, что кристаллические зерна Т-80, как правило, имеют такую же форму слоистых параболоидов или яйцевидную, как и у этой ячейки. При этом оси параболоидов и яйцевидных зерен по отношению к плоскости рисунка имеют всевозможные направления.

В тех случаях, когда при шлифовке срезается только верхушка зерна, на микрофотографиях видны образования типа *А* (рис. 5-2, *II*, *IV*). Если же срезается больше половины фигуры, расположенной приблизительно перпендикулярно к плоскости рисунка, то слоистости не будет видно. На микрофотографии *I* зерна расположены под углом к этой плоскости (боком).

Известно, что такие несовершенства, как дислокации в кристаллах, являются обязательной формой роста последних и что там, где присутствуют ступени на поверхности кристаллического образования, обязательно должны быть винтовые дислокации.

Количество пор, их форма и размеры определяются также химическим составом керамической массы и технологическими приемами изготовления деталей. Об этом можно судить по данным [5-9], в которой сообщено об особенностях изготовления образцов из различных керамических материалов, о количестве и размерах пор в черепке и об электрической прочности изделий. Данные о рецептуре керамических материалов, из которых были приготовлены опытные образцы, представлены в табл. 5-1.

Таблица 5-1

Рецептуры семи опытных керамических материалов (%) и температура обжига

Составные части	№ материалов						
	1	2	3	4	5	6	7
Каолин глуховецкий	27,5	27,5	27,5	27,5	27,0	27,5	31,5
Глина часовярская	16,3	16,3	16,3	16,3	16,0	16,3	17,5
Песок лужский	11,7	11,7	11,7	30,7	28,0	11,7	—
Шпат мурманский розовый	25,5	25,5	25,5	25,5	29,0	25,5	29,2
Черепок фарфоровый	19,0	19,0	19,0	—	—	19,0	21,8
Размол: остаток на сите с 10 000 отверстий на 1 *см*²	38,3	1,8	0,6	0,8	1,0	1,3	1,0
Температура обжига, С . . .	1280	1300	1330	1300	1330	1350	1300

В материалах № 4, 5 и 6 кварцевый песок подвергался предварительному размолу практически до полного прохождения через сито с 10 000 отверстиями на 1 *см*². Обжиг производился в производственных горнах. Отдельные серии образцов из материалов

№ 3, 4 и 5 подвергались трехкратному обжигу при тех же конечных температурах, что и при однократном обжиге.

Пористость определялась на прозрачных шлифах при помощи микроскопа. У таких образцов определялась и электрическая прочность при переменном напряжении. Плоские образцы имели сферические выточки радиусом 27 *мм*. Толщина образцов в средней части равнялась 1,8 –2,3 *мм*. Электроды наносились графитированием, а на графит накладывалась металлическая фольга. Пробой производился в трансформаторном масле.

Оказалось, что количество пор на единице площади, их размеры и форма зависят от особенностей помола и обжига, а также химического состава керамических материалов (табл. 5-2 и 5-3). У материала № 1 на 1 *мм*^{2} приходится 4000 пор, а у № 5 они практически отсутствуют. Электрическая прочность образцов соответственно равна 14,7 и 30,7 *кв/мм*. При 1700 пор на 1 *мм*^{2} и це-

Таблица 5-2

Данные о закрытой пористости и электрической прочности образцов из различных керамических материалов

Характеристика	№ материалов (табл. 5-1)									
	1	2	3	3*	4	4*	5	5*	6	7
Количество пор на 1 *мм*^{2} шлифа	4000	900	850	200	400	150	300	220	90	1700
Размеры пор, *мкм*	2—5	2—8	2—10	5—20	2—8	5—12	6—17	нет	3—9	4—7
Электрическая прочность, *кв/мм*	14,7	21,3	20,7	24,7	25,4	31,1	25,8	30,7	34,0	20,4

* Партия образцов обжигалась три раза.

Таблица 5-3

Данные о форме пор и их расположении у образцов различных керамических материалов

№ материалов (табл. 5-1 и 5-2)	Форма пор и их расположение	№ материалов (табл. 5-1 и 5-2)	Форма пор и их расположение
1	Круглая	5	Круглая, распределение неравномерное, густота расположения изменяется в 2—3 раза
2	50% неправильной формы	6	Круглая
3 и 3*	Значительное количество пор слилось	7	Поры несколько вытянуты, местами расположены цепочками
4	Круглая		

почечном их расположении у образцов № 7 $E_{пр}=20{,}4$ *кв/мм*. Следующим фактором, определяющим электрическую прочность, по мнению авторов работы [5-9], можно считать степень оплавленности кварца.

Напряженность поля в газовой сферической полости диэлектрика E' будет больше приложенной E:

$$E' = \frac{3\varepsilon_к}{2\varepsilon_к + \varepsilon} E,$$

где $\varepsilon_к$ — диэлектрическая проницаемость керамики, а ε — то же, но газа, заключенного в полости. Обычно $\varepsilon \approx 1$, а $\varepsilon_к$ изменяется в очень широких пределах. Пренебрегая ε по сравнению с $2\varepsilon_к$, получим: $E' \approx 3E/2$. Такое увеличение E в порах должно способствовать пробою газа в них. При бомбардировке стенок пор заряженными частицами в процессе разрядов должно выделяться определенное количество тепла и в отдельных местах температура керамического диэлектрика может повыситься настолько, что создадутся благоприятные условия для теплового пробоя. Вследствие неравномерного разогрева еще до развития теплового пробоя может произойти раскалывание керамических образцов.

Из рассмотрения пор в виде эллипсоида вращения можно расчетным путем получить представление о возможных напряженностях поля в вытянутых порах керамических материалов. В [5-10 и 5-11] показано, что внутри такой полости амплитудное значение напряженности поля

$$E_э = \frac{E_а}{1 - \frac{\varepsilon_в - \varepsilon_н}{\varepsilon_н} \frac{\varkappa}{4}};$$

здесь $E_а$ — амплитудное значение напряженности поля в керамике вдали от полости; $\varepsilon_н$ и $\varepsilon_в$ — диэлектрические проницаемости соответственно вне (наружная) и внутри поры; $\varkappa$ — зависит от соотношения осей эллипсоида c^2/a^2 и изменяется в пределах приблизительно от 0 до -4. Когда пора вытянута вдоль направления поля, значение $\varkappa$ близко к нулю и напряженность поля в поре мало отличается от $E_а$ в керамике. Если же пора сжата в направлении поля, то $\varkappa$ близка к -4 и $E_э$ превосходит $E_а$ примерно в $\varepsilon_н$ раз.

При рассмотрении процессов ионизации в закрытых порах не следует упускать из виду того положения, что разряды происходят в диэлектрике и ионы, бомбардируя стенки таких пор, остаются на них и образуют электрическое поле обратного направления. Стекание зарядов должно определяться поверхностной проводимостью. Поскольку эти поверхности не соприкасаются с воздухом, то их электропроводность, несомненно, отличается от поверхностной проводимости самого образца. Кроме того, при бомбардировке стенок заряженными частицами возможно восстановление металлических ионов окислов. Часть стенки тогда может сделаться проводящей и разряды в порах будут происходить и при постоянном напряжении.

5-2. Электрические свойства некоторых радиокерамических материалов, спеченных при различных температурах

Хорошо известно, что при одинаковом сырье, неизменной технологии приготовления материала и заготовке деталей, электрические свойства керамических материалов будут изменяться в широких пределах только от изменения режима обжига. Ниже приводятся данные о $\operatorname{tg}\delta$, ρ и $E_{пр}$ образцов из радиокерамических материалов, спеченных при различных температурах.

Круглые спрессованные диски при заданной конечной температуре обжига выдерживались два часа. Время подъема температуры печи и охлаждение ее после двухчасовой выдержки было одинаковым. У образцов, обожженных при 1300° С и выше, электроды наносились двукратным вжиганием серебра, а у прочих ими служила алюминиевая фольга толщиной 8 *мкм*. Кружки из такой фольги приклеивались к керамике тончайшим слоем конденсаторного вазелина. Опыты с образцами, у которых электроды из такой же фольги просто прижимались, показали, что пленки вазелина не оказывали заметного влияния на измеряемые электрические параметры.

Образцы, спеченные при температурах 1200° С и ниже, сразу после обжига помещались в эксикатор, из которого они вынимались на короткое время измерений в сухой атмосфере. Для контроля часть дисков с открытой пористостью перед измерениями прокаливалась при 600÷700° С. Некоторые образцы исследовались в эксикаторе, приспособленном для измерительных целей. При одинаковых условиях испытывались партии по 6—10 образцов.

На рис. 5-3 приведены микрофотографии образцов из рутиловой керамики Т-80, спеченных при различных температурах в диапазоне 1200÷1400° С. У дисков, спеченных при 1200° С, полной дифференциации кристаллической фазы еще не произошло. В темных стекловидных прослойках хорошо различаются многочисленные кристаллические зародыши. По рис. 5-3, *I* можно заключить, что при $t=1200°$ С только еще начинался процесс спекания размолотых зерен составляющих сырьевых компонент. Однако ниже будет показано, что при этом уже образовались все элементы основной структуры.

При $t=1300°$ С эта дифференциация выражена более определенно (рис. 5-3, *II*), но все же недостаточна. Только при 1350° С (рис. 5-3, *III*) произошло четкое разделение на кристаллическую и стекловидную фазы. В случае повышения температуры спекания до 1400° С размеры кристаллических зерен увеличиваются (рис. 5-3, *IV*). Длина некоторых из них достигает нескольких сотых долей миллиметра. Для градуировки микрофотографий в нижнем правом фото *IV* приведен соответствующий масштаб.

На рис. 5-4 приведены рентгенограммы образцов, спеченных при 1200 и 1400° С. Из сравнения рентгенограмм видно, что они получились одинаковыми. Это должно означать, что уже при $t=$ 1200° С образовались элементы основной структуры. При дальней-

шем же увеличении температуры спекания изменялась только форма кристаллических зерен. Они укрупнялись за счет обеднения стекловидной фазы соответствующими компонентами. Следовательно, химический состав этой фазы при повышении темпера-

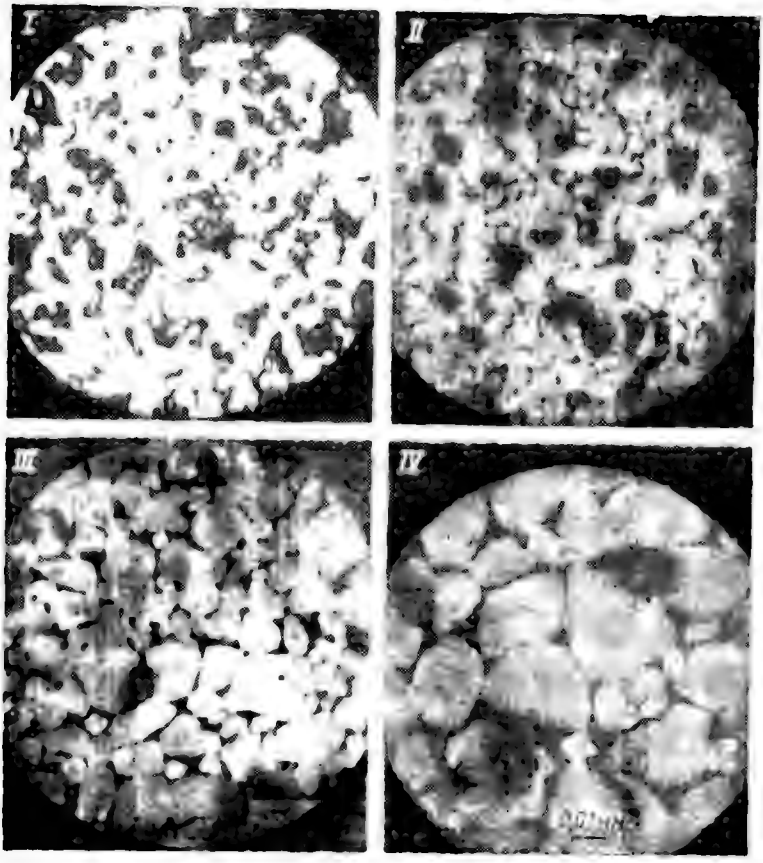


Рис. 5-3. Микрофотографии образцов из рутиловой керамики Т-80, спеченных при различных температурах
I — при 1200° С; *II* — при 1300° С; *III* — при 1350° С; *IV* — при 1400° С

туры спекания должен изменяться. Электрические свойства керамики резко улучшились.

По рис. 5-3, *I* можно предполагать, что при 1200° С пустоты между маленькими шариками размолотого сырья уже заполнены более легкоплавкими компонентами, возможно, при участии вязкого течения и диффузии атомов (ионов) более тугоплавких компонент. На поверхности маленьких шариков и на некоторую глубину от нее ионы закреплены значительно слабее, поскольку часть химических связей остается ненасыщенной. Поэтому можно

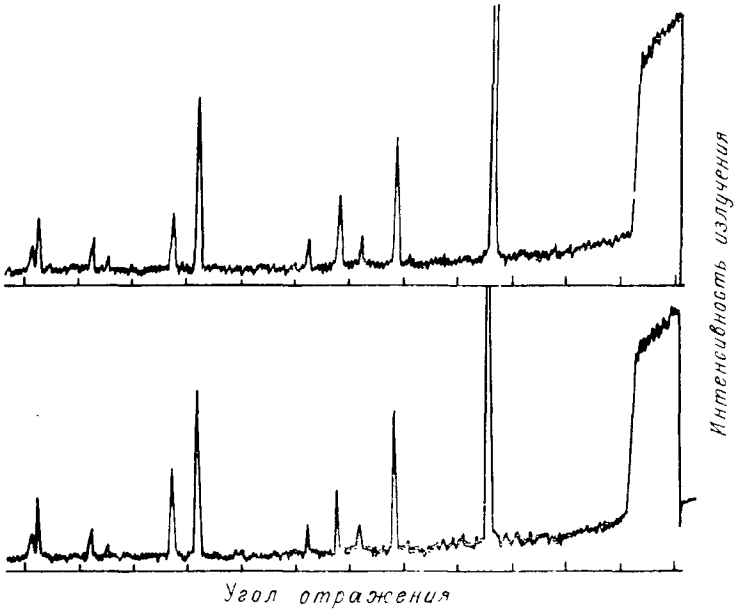


Рис. 5-4. Рентгенограммы образцов из Т-80, спеченных при $t=1200°$ С (верхняя) и $t=1400°$ С (нижняя)

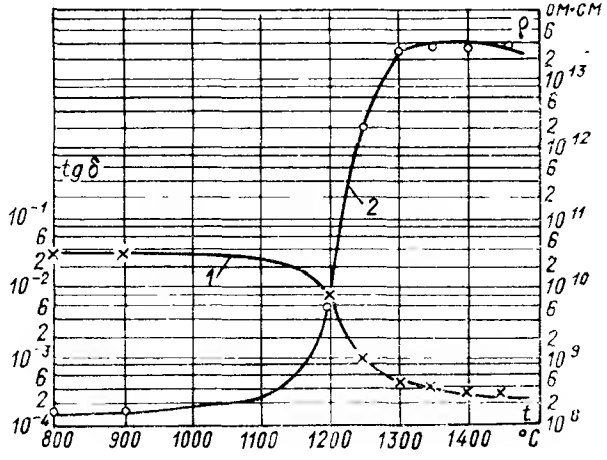


Рис. 5-5. Кривые изменения tg δ и ρ у образцов из Т-80, спеченных при различных температурах
1 — tg δ; 2 — ρ

предполагать, что при сравнительно небольших температурах уже происходит как бы возгонка атомов с поверхности в незаполненные промежутки. Если они оказываются уже заполненными легкоплавкими компонентами, то начинается перемешивание.

Чем мельче помол, тем интенсивнее будет отрыв ионов. Все это должно сообщать групповой или массовый характер перемещению атомов.

Изменение электрических свойств дисков из рутиловой керамики Т-80 при возрастании температуры спекания (обжига) в диапазоне 800÷1460° С представлено кривыми на рис. 5-5 и 5-6. Все данные, относящиеся к этим кривым, получены при $t=20°$ С. Измерения tgδ и ε производились при $f=1$ *Мгц*. Пробивались образцы при постоянном напряжении.

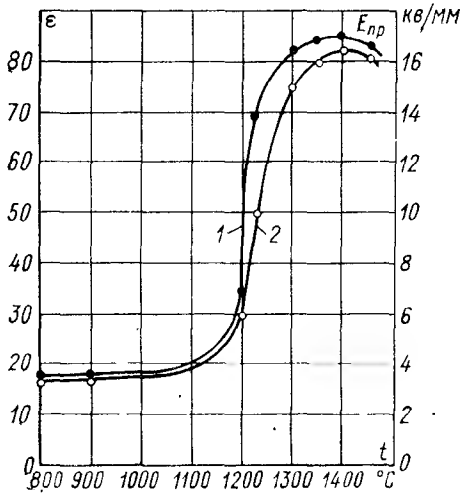


Рис. 5-6. Кривые изменения диэлектрической проницаемости ε и $E_{пр}$ образцов из Т-80, спеченных при различных температурах

1 — для ε; *2* — для $E_{пр}$

Диэлектрические потери tgδ, удельное объемное сопротивление ρ, пробивная напряженность $E_{пр}$ и диэлектрическая проницаемость ε резко изменяются только в области температур спекания 1200÷1300° С. При $t=800÷1100°$ С и 1300÷1460° С изменения невелики. У образцов, спеченных при $t\geqslant1400°$ С, электрические свойства несколько ухудшаются.

Микрофотографии, снятые со шлифов образцов, спеченных при различных температурах, показали, что размеры зерен кристаллической фазы керамического материала ТКР-а с повышением температуры обжига тоже увеличивались:

Температура спекания, °С	1200	1300	1350	1400	1420	1460
Наибольший размер кристаллических зерен, *мм*	$8\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$3{,}2\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$

Чтобы отчетливее выделить кристаллическую фазу и получить контрастную микрофотографию, необходимо было при печатании с негативов увеличивать выдержки на свету. Поэтому фон стекловидных прослоек получался темным, лишенным каких-либо структурных образований (см. микрофотографии на рис. 5-3). Но при уменьшении выдержки на свету в стекловидных прослойках можно отчетливо различить многочисленные зародыши кристалли-

ческой фазы. Такого рода снимки были сделаны с образцов из ТКР-а, спеченных при 1390÷1400° С (рис. 5-7). Они сделаны с одного и того же негатива, но при различных выдержках: *I* — при обычной, *II* — с малой выдержкой.

Из микрофотографии *II* этого рисунка хорошо видно, что в стекловидных прослойках присутствуют многочисленные кристаллические зерна-зародыши *п*. Можно полагать, что с течением времени размеры их увеличиваются и они или срастаются с более крупным зерном, или в стекловидной прослойке создают новые кристаллические звенья более крупных размеров. Судя по микрофотографиям, процесс сращивания более вероятен. Однако не следует

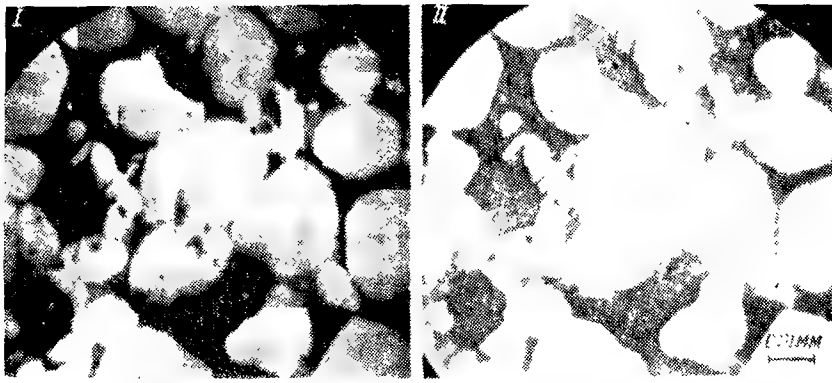


Рис. 5-7. Микрофотографии образцов из ТКР-а, спеченных при $t = 1390 - 1400°$ С

исключать и такой возможности, что химический состав у этих зерен-зародышей несколько иной, чем у основных. Тогда нужно будет сделать предположение о том, что в одном многокомпонентном керамическом материале кристаллическая фаза может состоять из различных по химическому составу зерен, но с преобладанием основных. Такие же зародыши кристаллической фазы имеются и в стекловидных прослойках образцов из рутиловой керамики (Т-80).

При увеличении температуры обжига как будто бы появляется больше вытянутых пор, а размеры их вообще несколько увеличиваются. К такому выводу можно было прийти при рассмотрении многих микрографий, снятых с образцов из ТКР-а, спеченных при различных температурах. Возможно, что при повышении температуры спекания более интенсивно происходит коагуляция вакансий около пор с небольшими размерами.

Из кривых на рис. 5-6 видно, что закономерности изменения ε и $E_{\text{пр}}$ у образцов, спеченных при различных температурах, имеют определенное сходство. То же замечено и при испытании некоторых сегнетокерамических материалов (СМ-1, Т-7500 и Т-1700).

5.3. Применение изотопа Ag^{110} для определения открытой пористости у твердых тел

В § 5-1 приводились некоторые данные о снижении пробивной напряженности у пористых керамических образцов. В гл. 7 будет показано, что эта же пористость ускоряет процесс старения электрической изоляции у изделий из керамических и полимерных материалов. Роль газовых пор в изоляции диэлектриков весьма значительна. Казалось бы, что в соответствии с этим и методы ее определения, включая и такие параметры как размеры пор, род газа в них и его давление должны быть хорошо разработаны. Однако эта проблема оказалась сложной, требующей применения больших усилий в теоретическом и экспериментальном направлениях.

Закрытую пористость обычно фиксируют по частичным разрядам в газовых порах. Для этого к диэлектрику прикладывают высокое переменное напряжение и используют соответствующую регистрирующую аппаратуру. Измеряют также и диэлектрические потери, например на мосте Шеринга. Открытую пористость можно выявить измерением диэлектрических потерь до и после кипячения в дистиллированной воде и без применения высокого напряжения. Используют также микроскопы, но если говорить о пористости данного образца, то его для этого нужно разрушить и приготовить шлиф.

Для определения большой пористости в некоторых случаях рекомендуют применять метод вдавливания ртути, а также способ вытеснения жидкости из пор другой жидкостью в которую помещают исследуемый образец. Известны приемы определения удельных объемов у нормальных и мелко растертых образцов.

Небольшое количество пор весьма малого радиуса перечисленными выше методами определить трудно. Ниже будет изложен метод относительного определения пористости в том числе и очень мелкой, при помощи радиоактивного изотопа Ag^{110} [5 12].

Как известно, распад ядер атомов Ag^{110} сопровождается β- и γ-излучением. Известно также, что β-излучение (электронное) при прохождении через вещество сильно поглощается, а γ-излучение поглощается слабо. Если на непористую поверхность какого-либо твердого тела нанести Ag^{110} и измерять интенсивность β- и γ-излучений, то между этими интенсивностями будет существовать определенная зависимость $\beta = f(\gamma)$. Характер ее будет определяться типом счетчика Гейгер — Мюллера и положением исследуемого образца относительно слюдяного окна счетчика.

Если же твердое тело имеет микропоры или микротрещины, то при смачивании поверхности раствором с Ag^{110} в них будут попадать атомы Ag^{110}. При этом интенсивность β-излучения снизится, а γ-излучения практически останется неизменной. Чем больше будет пор или трещин и чем глубже атомы Ag^{110} будут проникать в них, тем больше будет уменьшаться интенсивность β-излучения. Следовательно, соотношение $\beta = f(\gamma)$ изменится.

Проверка метода проводилась на образцах из керамических материалов. Образцы можно было легко приготовить с повышенной открытой пористостью и выявить ее, как замечалось, измерением $\operatorname{tg}\delta$ до и после кипячения образцов в дистиллированной воде. В случае закрытой повышенной пористости можно было использовать микроскоп. Полученные данные по этим методам сравнивались с радиоизотопными.

Кроме керамических материалов, на пористость по излагаемому методу испытывались образцы из монокристалла Al_2O_3, а также диски из спеченных окислов TiO_2, NiO и $ZrO+5\%$ CaO.

Предварительные опыты показали, что из многих керамических материалов минимальную микропористость на поверхности имеют образцы из Т-80. Выше уже отмечалось, что при смачивании любой поверхности, например, $Ag^{110}NO_3$ в микропоры будут проникать радиоактивные атомы Ag^{110}. Чтобы имитировать поверхность, лишенную пор, на образцы из Т-80 радиоактивное серебро наносилось не из раствора, а легким натиранием поверхности металлическим Ag^{110}. Соотношение интенсивности β- и γ-излучений в этом случае с большим приближением можно было считать таким, каким оно было бы у непористого материала. Таким образом, можно было бы получить как бы «эталонную» зависимость $\beta = f(\gamma)$.

Счетчик Гейгера — Мюллера помещался в свинцовый домик. Круглые керамические диски с нанесенным на поверхность радиоактивным серебром помещались под этим счетчиком таким образом, чтобы центр их совпадал с центром слюдяного окна счетчика, а расстояние между окном и поверхностью диска оставалось неизменным.

Вначале измерялась суммарная интенсивность $\beta+\gamma$-излучений. Затем, как обычно, образцы накрывались алюминиевым диском толщиной 5 *мм* и измерения проводились еще раз. При этом составляющая β-излучения целиком поглощалась в диске, а интенсивность γ-излучения практически не изменялась. Вычитая интенсивность γ-излучения из суммарной с учетом фона, можно определять и интенсивность β-излучения. Небольшое поглощение γ-излучения в алюминиевом диске учитывались приближенно, по наиболее интенсивной компоновке γ-спектра.

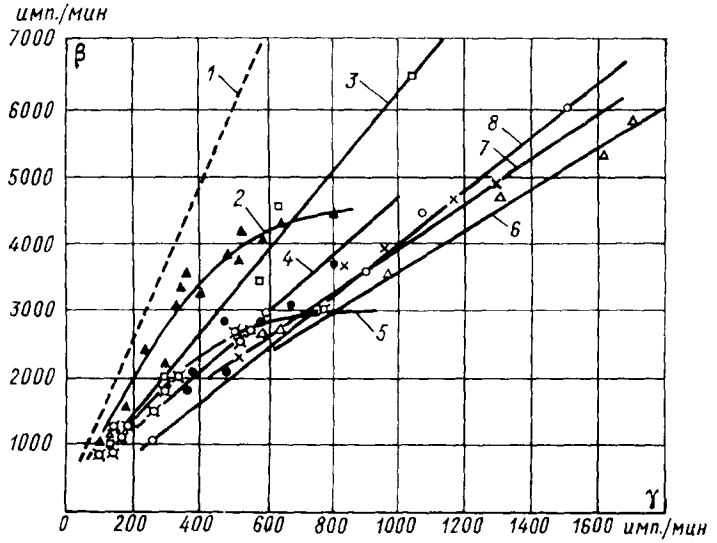


Рис. 5-8. Зависимость $\beta=f(\gamma)$ излучения Ag^{110}, нанесенного на поверхность керамических образцов

1 — «эталонная» прямая для непористых образцов; *2* — пористые образцы из УФ-46; *3* - образцы из химически чистой TiO_2, спеченные при 1600° С; *4* — не полностью спеченные образцы из Т-150 (1270° С); *5* — пористые образцы из Т-150; *6* — не полностью спеченные образцы из Т 80 (1270° С); *7* не полностью спеченные образцы из УФ-46 (1270° С); *8* — образцы из $ZrO_2+5\%CaO$, спеченные при 1900° С

Полученное из опыта соотношение интенсивностей $\beta=f(\gamma)$ приводится на рис. 5-8. По оси ординат здесь отложена интенсивность β-излучения, а по оси абсцисс — γ-излучения в импульсах за минуту. Эти интенсивности получались при данном выполнении счетчика Гейгера — Мюллера на заданном отдалении исследуемых дисков от его окна. Прямая *1* относится к образцам из Т 80, на поверхность которых радиоактивное серебро наносилось легким натиранием металлического изотопа. Такая же прямолинейная зависимость получилась и для дисков из перовскитовой керамики Т-150 и корундовой УФ-46. Но на них радиоактивное серебро наносилось из раствора $Ag^{110}NO_3$ мягкой кисточкой. Угол наклона этих прямых ($\operatorname{tg}\delta=\beta/\gamma$) получился несколько меньше, чем у *1*. Следовательно, часть радиоактивного серебра попадала в поры и некоторая доля β-излучения поглощались в керамике. При небольшом количестве раствора $Ag^{110}NO_3$ поры, по-видимому, не смачивались и поэтому уменьшения интенсивности β-излучения до 2000 *имп/мин* с площади примерно 100 $мм^2$ почти не заметно.

Керамические диски изготовлялись обычным способом, принятым на производстве. Спекание производилось при оптимальных температурах, установленных

для каждого вида керамического материала. Образцы же других партий были изготовлены пористыми. Пористость получалась от спекания образцов при температурах ниже этих оптимальных и от добавления в керамику мелко раздробленной канифоли. При обжиге канифоль выгорала и в черепке оставалось большое количество преимущественно открытых пор. Такую пористость можно было характеризовать значениями tg δ до и после кипячения в дистиллированной воде. Из табл. 5-4 видно, что у пористых и неполностью спеченных образцов возрастание tg δ весьма значительно. Большое увеличение диэлектрических потерь после кипячения в дистиллированной воде отмечено и у образцов из $ZrO_2+5\%$ CaO, спеченных при 1900° С (без добавок канифоли). Без добавки 5% CaO двуокись циркония при доступных температурах не спекалась.

Зависимость $\beta=f(\gamma)$ для образцов, перечисленных в табл. 5-4, графически представлена на рис. 5-8.

Таблица 5-4

Зависимость tg δ керамических образцов

Материал	Качество образцов	До кипячения	После кипячения
УФ-46	Без открытой пористости . . .	$2{,}7\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$
	Пористые	$2{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
	Не полностью спеченные . . .	$1{,}6\cdot10^{-2}$	>50%
Т-80	Без открытой пористости . . .	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$5{,}8\cdot10^{-4}$
	Не полностью спеченные . . .	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$
Т-150	Без открытой пористости . . .	$3\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$
	Пористые	$8\cdot10^{-3}$	0,22
$ZrO_2+5\%$ CaO	Спечены при 1900° С без добавок канифоли	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$5{,}3\cdot10^{-2}$

Несколько неожиданным явилось наличие пористости или микротрещин на полированной поверхности пластин ($20\times25\times3$ *мм*³) из монокристалла Al_2O_3. Эти пластинки были вырезаны из булек, полученных вытягиванием из расплава. На них наносилось радиоактивное серебро тоже из раствора $Ag^{110}NO_3$.

Аналогичным образом было проведено обследование поверхности у образцов NiO, спеченных при $t=1350°$ С. У части таких образцов после спекания тонкий слой с поверхности был сошлифован, у другой части оставлен неизмененным. На образцы наносился также раствор $Ag^{110}NO_3$ и проводилось измерение β- и γ-интенсивностей. Оказалось, что одному и тому же значению интенсивности γ-излучения соответствует совершенно различные значения интенсивностей β-излучения. У шлифованных образцов пористость была значительно меньше.

Эти данные представляют интерес потому, что принято считать поврехностную «огневую» корочку почти непористой. Возможно, что подобного рода предположение справедливо для такой керамики, в состав которой не входят летучие компоненты.

5-4. Определение интенсивности ионизации в газовых порах твердых диэлектриков

Предположим, что в толще твердого диэлектрика имеется воздушная полость *1* (рис. 5-9, *а*). Ее можно рассматривать как небольшую емкость. При подключении напряжения U эта емкость будет заряжаться до пробоя воздушного промежутка (зазора). В § 5-1 сообщалось о том, что напряженность поля на таком воздушном (газовом) промежутке приблизительно в 1,5 раза больше,

чем у диэлектрика. Для многих изолирующих материалов доказано, что пробивная напряженность в порах диэлектрика такая же, как если бы воздушный зазор был между металлическими электродами [5-13].

Ориентировочное представление о частичных разрядах в порах может дать схема замещения (рис. 5-9, *б*). Всю емкость твердого диэлектрика за исключением области, обведенной штриховыми линиями на рис. 5-9, *а*, обозначим C; емкость газового включения C_2, а емкости в пределах штриховых линий выше и ниже включения объединим в одну и обозначим C_1.

Количество электричества, запасенное всем конденсатором (рис. 5-9, *а*) при напряжении U, будет равно $Q=C'U$. Здесь C' — общая емкость. Отдельно в газовой полости $Q_2=C_2U_2$. При пробое газового промежутка это Q_2 будет разряжено за время $\sim 10^{-7}$ *сек*. Общее количество электричества тогда уменьшится на некоторую величину ΔQ и соответственно произойдет небольшое, но резкое изменение приложенного напряжения U

$$\Delta U=\Delta Q/C.$$

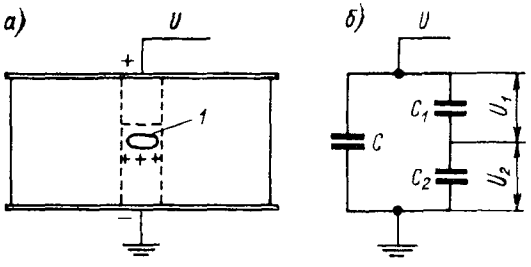


Рис. 5-9. Схематический рисунок твердого диэлектрика с газовыми порами (*а*) и эквивалентная схема (*б*)

При разряде в газовой поре будет как бы замкнута накоротко емкость C_2 (рис. 5-9, *б*). Тогда последовательно включенная емкость C_1 (как бы с одной заземленной обкладкой) должна подзарядиться до напряжения U:

$$Q_1=C_1(U-U_1)=C_1U_2.$$

В случае прекращения разряда емкость C_2 снова как бы подключается к C_1 и емкость этой системы уменьшается. Будет уже излишек некоторого количества электричества ΔQ_1. Принципиально это должно повести к «перенапряжению» на конденсаторе (рис. 5-9, *а*).

Такие резкие броски тока за время разрядов выделяют, усиливают и регистрируют. Подобного рода методов несколько. Некоторые схемы приведены на рис. 5-10 [5-14]. Исследуемый диэлектрик с газовыми включениями здесь помечен C_x, а стрелками обозначены выводы для подключения усилительных и регистрирующих приспособлений.

Если при наибольшем значении амплитуды переменного приложенного напряжения $U_{макс}$ напряженность газовой поры будет равна разрядной, то разряды будут происходить каждый полупериод. В случае же значительного превышения $U_{макс}$ за полпериода могут происходить несколько разрядов. На рис. 5-11 приведены осциллограммы пиков или бросков тока при разрядах в газовых

полостях. Каждому пику соответствует разряд. Синусоиды без пиков представляют приложенное напряжение [5-13].

Осц. *I* (рис. 5-11) записана при напряжении U, при котором напряженность поля в газовых полостях была примерно равна

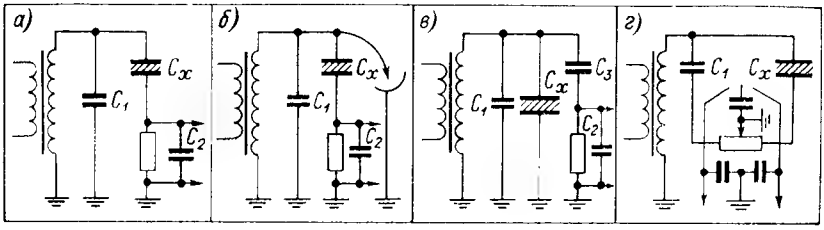


Рис. 5-10. Схемы для регистрации частичных разрядов в порах диэлектриков: *а* — при отсутствии короны; *б* — при наличии коронирования; *в* — схема с конденсатором связи; *г* — мостовая схема

разрядной ($E_{пр}$). Осц. *II* снята уже при напряжении $2U$, а осц. *III* — при $3U$. Осц. *IV* снята при $2U$, но когда на приложенное напряжение 50 *гц* накладывалось еще напряжение частотой 500 *гц* и амплитудой $2/3\ U$. При этом количество разрядов за полпериода значительно уменьшилось, поскольку суммарная амплитуда приложенного напряжения за это время могла заметно снижаться, как это видно из осц. IV рис. 5-11.

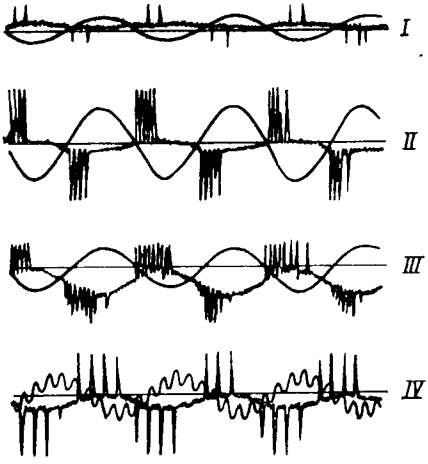


Рис. 5-11. Осциллограммы разрядов в полости диаметром 2,5 *мм* и глубиной 0,2 *мм* в полиэтилене

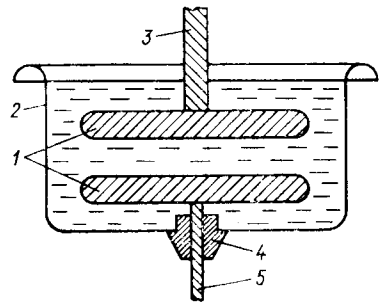


Рис. 5-12. Эскиз высоковольтного конденсатора у делителя напряжения:

1 — диски; *2* — бачок из листовой стали; *3* — высоковольтный вывод; *4* — проходной изолятор; *5* — вывод низкого напряжения

При разрядах на стенках пор оседали заряды противоположных знаков по отношению к приложенному полю. Этим самым создавалась некоторая напряженность обратного направления. Поэтому при перемене полярности, когда эта напряженность

векторно складывалась с приложенной, разряды могли продолжаться при меньших приложенных напряжениях.

Регистрацию частичных разрядов в газовых включениях диэлектрика можно производить и при помощи гальванометра. В установках, предназначенных для регистрации пористости в высоковольтных конденсаторах (например, керамических), напряжение, подаваемое на объект, необходимо разделить и уже разделенное (низкое) подключить с выделенными импульсами к усилительному устройству, а затем выпрямить и подсоединить к гальванометру. При разрядах в порах отклонение стрелки гальванометра будет пропорционально интенсивности разрядов. Будет отмечено также напряжение, при котором разряды появляются. Весьма существенно при этом не допускать коронирования установки, поэтому к емкостному делителю напряжения должны быть предъявлены повышенные требования.

В работах [5-15 и 5-16], например, приводятся некоторые данные об одном варианте такого делителя, который работал в установке, собранной по схеме рис. 5-10, *в*. Эскиз делителя приведен на рис. 5-12. Он был выполнен из деревянных дисков *1*, обработанных шпаклевкой и оклеенных медной фольгой. Бачок *2* имел диаметр 600 *мм* и высоту 300 *мм*. Вместе с дисками он заливался трансформаторным маслом. Предварительные опыты показали, что вся установка в целом не коронирована до напряжения 30 *кв*.

Для проверки метода из различных керамических материалов были изготовлены высоковольтные, некоронирующие конденсаторы по форме двусторонних бочонков (см. рис. 4-1). Одна партия их была изготовлена обычным способом и частичные разряды у них могли происходить только в порах, которые имеются в стандартных изделиях. Вторая же приготовлена пористой. До обжига в детали также подмешивалась канифоль в порошкообразном состоянии после пропускания ее через сито с 200 отверстиями на 1 $см^2$. Как пористые, так и непористые образцы обжигались при одинаковых условиях и оптимальных температурах. В процессе обжига зерна канифоли выгорали и керамика получалась более пористой.

По снятым микрофотографиям у образцов из УФ можно было установить размеры пор. Наибольшие из них имели диаметр 0,1—0,6 *мм*. Более крупные поры почти не встречались.

На рис. 5-13 приведена серия кривых зависимости показаний гальванометра от переменной напряженности поля при испытании образцов из УФ-46 с некоронирующими электродами. Из кривых видно, что у образцов *2* с «нормальной» пористостью, изготовленных по обычной технологии, разряды в порах начинались при $E=5{,}3 \div 6{,}7$ *кв/мм*, в то время как у пористых образцов *1*, приготовленных с примесью мелкозернистой канифоли, то же самое происходило при $E=0{,}65 \div 3{,}0$ *кв/мм*. Таким способом оказалось возможным легко отделить пористые образцы от непористых (с нормальной пористостью). Примерно такие же кривые получены и для образцов из СЦ-4.

На интенсивность разрядных процессов в закрытых порах должно оказывать влияние: 1) число пор в единице объема керамики; 2) их размеры, 3) расположение по отношению к приложенному полю; 4) давление в порах; 5) химический состав керамики в отношении возможности увеличения проводимости стенок пор при бомбардировке заряженными частицами; 6) род газа в порах.

При помощи индикатора частичных разрядов с гальванометром оказалось возможным из нескольких десятков конденсаторов типа КВКГ-1 и КВКГ-3 заводского изготовления отобрать образцы с повышенной пористостью или с порами больших размеров. Кон-

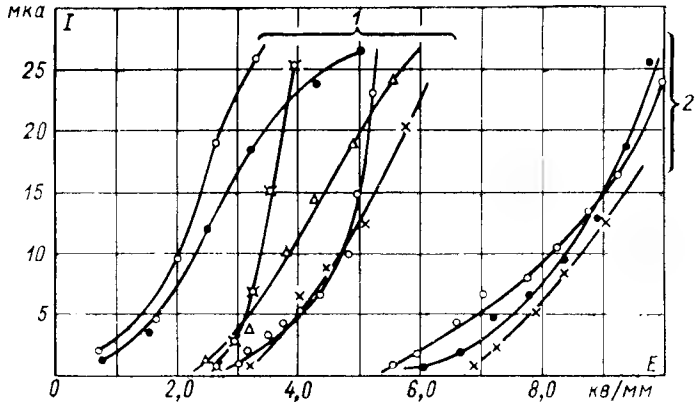


Рис. 5-13. Интенсивность разрядов в порах у образцов из УФ-46 при различных напряженностях электрического поля

денсаторы из радиокерамической массы Т-80 были изготовлены методом холодного литья.

Рассортированные таким путем партии конденсаторов были затем испытаны высокочастотным напряжением $f=1{,}45\cdot10^5$ *гц* и $U=4{,}7$ *кв*. При помощи термопар было установлено, что пористые конденсаторы нагревались до более значительных температур.

В [5-17] установлена связь между напряжением начала частичных разрядов и диэлектрическими потерями у высоковольтных конденсаторов из керамического материала Т-900. Оказалось, что наименьшее напряжение при частичных разрядах фиксируется у тех конденсаторов, которые имеют наибольшие диэлектрические потери в исходном состоянии.

Методом регистрации частичных разрядов можно выявить и дефекты в изоляции высоковольтных силовых кабелей. В [5-18], например, приводятся некоторые данные об испытании отрезков 35 *кв* кабелей с бумажно-масляной изоляцией. На эти отрезки подавались большие токовые нагрузки и подключалось повышенное напряжение. Таким способом удавалось быстро «состарить» изоляцию кабеля. Обычно при этом образовывались ветвистые побеги. Оболочка кабеля над такими местами нагревалась до более высо-

ких температур, которые фиксировались термопарами, расположенными по длине кабеля. Концы отрезков были снабжены противокоронирующими устройствами.

Обычно частичные пробои в изоляции у кабелей с несостаренной изоляцией не фиксировались до напряжения 25 *кв*. Но после подключения 50 *кв* переменного напряжения и нагрузочного тока 360 *а* через 7 *ч* температура в одном месте свинцовой оболочки отрезка кабеля поднялась до 55° С. В остальных местах она равнялась примерно 34° С. У этого образца разряды в изоляции начали фиксироваться уже при 15 *кв*, а значения $\operatorname{tg}\delta$, измеренные на мосте Шеринга, сильно возросли. Наличие ветвистых побегов устанавливалось при размотке бумажных лент в месте аномального нагрева.

Некоторые данные о характере изменений интенсивности частичных разрядов при прогрессирующих процессах старения изоляции высоковольтных кабелей приводятся в [5-19].

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ ГАЗОВЫХ ПРОМЕЖУТКОВ И ПЕРЕКРЫТИЙ ПО ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

6-1. Особенности пробоя малых воздушных промежутков при различных давлениях

Практика и теория газового разряда показали, что при нормальном давлении пробивная напряженность малых воздушных промежутков увеличивается по мере уменьшения расстояния между электродами δ (табл. 6-1).

Таблица 6-1

Пробивные напряженности $E_{пр}$ малых воздушных промежутков при давлении 760 *мм* рт. ст. и равномерном электрическом поле

δ, *мм*	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
$E_{пр}$, *кв/мм*	70,0	38,0	23,0	14,5	10,0	5,8	4,8	3,6	3,3

Для давлений ниже атмосферного некоторые данные о пробивных напряженностях, взятые из работ по газовому разряду, приведены в табл. 6-2.

Из табл. 6-2 видно, что в случае $\delta \approx 0{,}001$ *см* при снижении давления $E_{пр}$ возрастает. Это обстоятельство следует учитывать при объяснении диэлектрических потерь в пористой керамике, у которой, как отмечалось в § 5-1, давление газа в порах может быть выше и ниже атмосферного.

При давлениях выше атмосферного $E_{пр}$ непрерывно возрастает по линейному закону (табл. 6-3).

Следует заметить, что закономерности, вытекающие из закона Пашена, согласуются с опытными данными для небольших воздушных промежутков до давлений ~ 20 *атм*.

Относительно пробоя воздушных промежутков при напряжении высокой частоты известно, что в случае незатухающих колебаний имеет место снижение $U_{пр}$ по сравнению с постоянным напряжением. При увеличении неоднородности поля это снижение возрастает.

Для равномерного поля (шары диаметром 11 *мм*) кривые зависимости $U_{пр}=f(\delta)$ при разных частотах приложенного напряжения представлены на рис. 6-1. Заметное снижение значений $U_{пр}$ начинается при $f=3{,}1\cdot 10^5$ *гц*. При малых искровых промежутках (примерно до 0,5 *мм*) значения $U_{пр}$ от частоты не зависят. Снижение пробивного напряжения при высоких частотах обычно происходит от накапливания объемных зарядов в междуэлектродном промежутке.

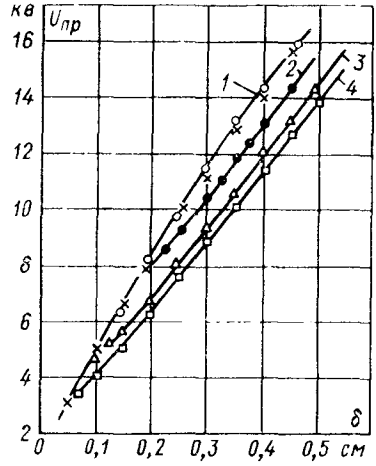


Рис. 6-1. Зависимость пробивного напряжения от расстояния между электродами при различных частотах. Давление 760 *мм* рт. ст. и $t=20°$ С

1 — $f=50$ и $1{,}1\cdot 10^6$ *гц* (кружки и крестики); *2* — $f=3{,}1\cdot 10^5$ *гц*; *3* — $f=8{,}8\times\times 10^7$ *гц*; *4* — $f=2{,}45\cdot 10^8$ *гц*

В закрытых газовых порах керамических и других твердых диэлектриков разряды, как правило, происходят при сильном ограничении разрядных токов. О некоторых особенностях такого рода

Таблица 6-2

Пробивные напряженности (*кв/мм*) воздушных промежутков δ при давлениях 100—600 *мм* рт. ст. и равномерном электрическом поле

Давление, мм рт. ст.	Длина искрового промежутка δ, *мм*			
	0,01	0,05	0,1	0,5
600	33,5	12,4	8,85	4,6
500	34,0	11,0	8,05	3,9
400	36,0	9,85	7,10	3,4
300	40,5	8,60	6,10	2,8
200	51,5	7,40	4,90	2,0
100	—	6,80	3,70	0,7

Таблица 6-3

Пробивная напряженность $E_{пр}$ (*кв/мм*) воздушных промежутков δ при давлении 1,5—5,0 *атм*. Поле равномерное

Давление, *атм*	Длина искрового промежутка δ, *мм*			
	0,01	0,05	0,1	0,5
1,5	40,0	16,0	11,4	7,8
2,0	43,5	18,0	14,0	9,8
3,0	53,0	20,0	16,0	13,8
4,0	61,0	26,0	22,0	17,2
5,0	70,5	28,0	27,0	20,6

разрядов, но в открытых воздушных промежутках сообщено в [6-1].

Импульсное напряжение U подводилось к промежутку между стальными шарами диаметром 11 *мм* через сопротивления R_0 и r_0 (см. рис. 1-1, *а*). Пробои регистрировались высоковольтным катодным осциллографом.

При опытах использовались импульсы с очень большой длиной волны (спад до половины наибольшего значения). При этом можно было следить за динамикой разряда в продолжение нескольких сот микросекунд после завершения начального пробоя.

Осциллограммы (рис. 6-2) записаны при различных ограничениях разрядного тока (табл. 6-4). Об изменении токов, текущих через искровой промежуток δ, можно получить представление из осц. VI рис. 6-2. Она снята при $r_0 = 10^5$ *ом* (см. рис. 1-1, *а*), включенном со стороны заземления.

Таблица 6-4

Цифровые данные к осциллограммам напряжения на рис. 6-2

Осциллограмма	Ток I при начальном пробое, *а*	Напряженность поля E, *кв/мм*		
		при начальном пробое	при последующих пробоях	при прекращении разрядов
I	1,2000	48	—	—
II	0,4500	53	11,5	25,0
III	0,0280	54	25,0	40,0
IV	0,0140	57	27,5	43,7
V	0,0007	62	—	48,0

По осц. *I* видно, что пробой воздушного промежутка $\delta = 0{,}2$ *мм* произошел при $E \approx 48$ *кв/см*. Время статистического запаздывания ранялось ~ 16 *мксек*. Период градуировочных по времени синусоидальных колебаний на оси абсцисс этой осциллограммы равен 2,5 *мксек*. Напряжение после пробоя упало до нуля.

На осц. *II* через небольшой отрезок времени появились пики напряжения в виде частокола с интервалами около 10 *мксек*. В разрядном промежутке, по-видимому, происходила очень быстрая, почти скачкообразная, деионизация и напряжение поднималось, но при этом следовал новый разряд и т. д. Амплитуда первых пиков, появившихся примерно через 25 *мксек* после завершения начального пробоя, равнялась ~ 230 *в* ($\sim 11{,}5$ *кв/см*). При последующих разрядах хорошо проводящего мостика не образовалось и напряжение не снижалось до нуля. Интенсивность деионизационных процессов непрерывно возрастала и приблизительно через 500 *мксек* разряды окончательно прекратились при $E \approx 25$ *кв/см*.

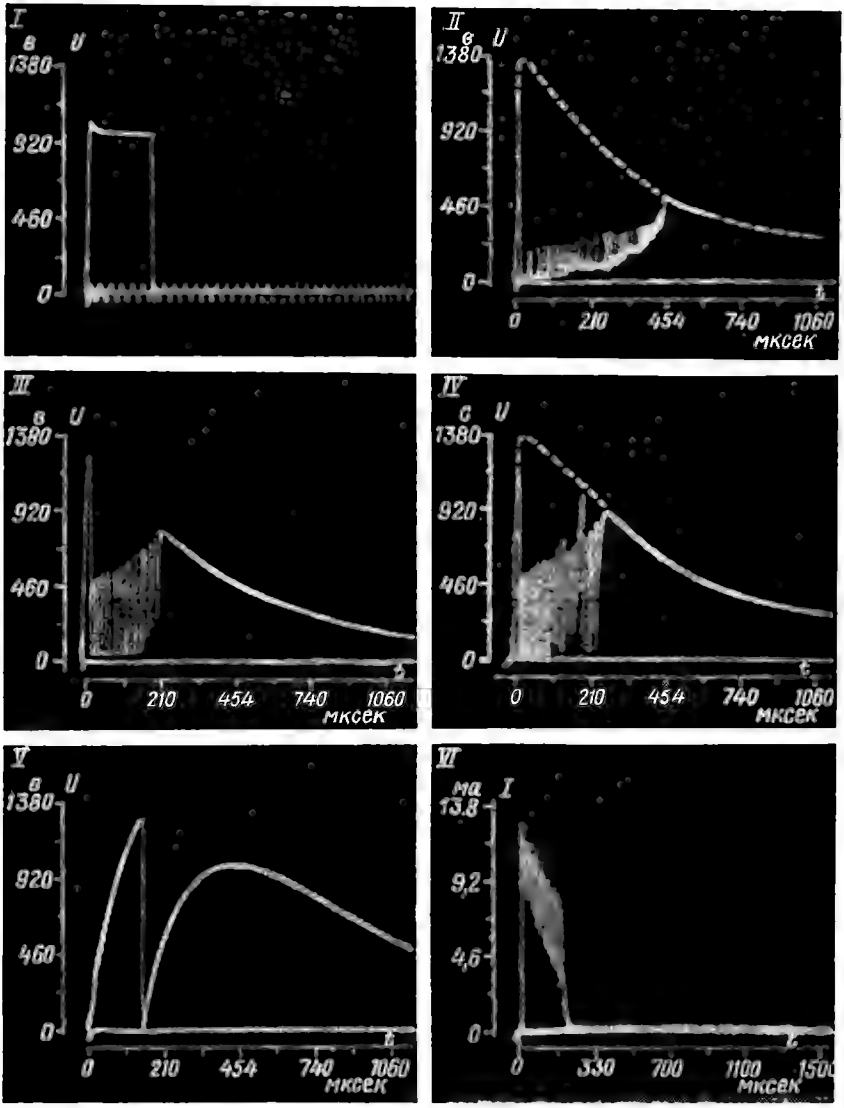


Рис. 6-2. Осциллограммы пробоев воздушного промежутка δ 0,2 *мм* между шарами при различных ограничениях разрядного тока:
I — V осц. напряжения; *VI* — осц. тока

Если сопротивление разрядного канала после начального пробоя мало по сравнению с R_0 и r_0, то ток I, протекающий через δ, можно ориентировочно подсчитать по формуле:

$$I = \frac{Ur}{(R_0 - r)(r_0 + r) + r_0 r}.$$

Подсчитанные по этой формуле значения I приведены в табл. 6-4. При этом не учитываются токи от разряда емкости пластин катодного осциллографа, стальных шаров (диаметр 11 *мм*); искрового промежутка и подводки.

Быстрая деионизация искрового промежутка и небольшая величина $E_{пр}$ при последующих пробоях вызывали в цепи высокочастотные колебания при приложении напряжения апериодического импульса, форма которого на осц. *II* и *IV* (рис. 6-2) показана штриховой линией.

При увеличении ограничивающих сопротивлений и уменьшении разрядных токов температура искры, как следует полагать, уменьшалась, а следовательно, снижалась и роль термоионизации. Интенсивность же деионизационных процессов возрастала. Как следствие, последующие пробои происходили при бо́льших напряженностях поля. Увеличивались и значения $E_{кр}$, при которых разряды прекращались.

Из осц. *V* рис. 6-2 видно, что при разрядном токе $I = 7 \cdot 10^{-4}$ *а* повторного пробоя не последовало, а начальный, несмотря на медленное нарастание амплитуды, сформировался только при $E \approx$ ≈ 62 *кв/см*. Возникает вопрос о влиянии ограничивающего сопротивления и на развитие начального пробоя в отношении торможения предразрядных процессов. Но данных для утвердительного ответа еще недостаточно.

6-2. Электрическая прочность некоторых газов и газопаровых смесей

Весьма обширный цифровой материал по этому разделу приводится в [6-2]. Соответствующие опыты проводились по схеме рис. 6-3. В стеклянном сосуде *1* диаметром ~ 50 *мм* и длиной ~ 200 *мм* с двумя кранами на концах *3* размещались никелевые электроды — диски *2* с полированной поверхностью. Они имели сферическое закругление (сфера диаметром 10 *мм*). Использовалась высоковольтная установка с удвоением напряжения на 60 *кв*. Опыты проводились при $t = 23°$ С и давлении 1 *атм*. Через кран в стеклянный сосуд вводилось 5 *см*^{3} жидкости, пары которой создавали определенное давление. Чтобы довести давление до 1 *атм*, в сосуд вводился азот. Таким образом, это давление было суммарным. Вещества газообразные при $t = 23°$ С испытывались без добавок азота. Расстояние между электродами не изменялось. Электрическое поле между электродами практически можно было считать равномерным.

При такой методике определялась относительная электрическая прочность (табл. 6-5). За единицу ее было принято $U_{пр}$ азота.

Пробои сравниваемых газообразных веществ производились при одинаковом искровом промежутке и прочих неизменных условиях.

Газы с большей электрической прочностью чем у воздуха используются на практике для заполнения конденсаторов и другой электрической аппаратуры. Но, кроме того, для практики важно, чтобы они были химически не активны, не ядовиты и не разлагались бы при электрических разрядах. В этом отношении пред-

ставляет интерес шестифтористая сера (элегаз). При $t = -62°$ С упругость паров над твердым SF_6 равна 760 *мм* рт. ст. При —50,8° С это вещество плавится, давление насыщенного пара уже достигает 1710 *мм* рт. ст. При температуре, близкой к комнатной, упругость паров достигает нескольких десятков атмосфер. Элегаз не горюч, термически устойчив примерно до 800° С, без запаха и безвреден. В химическом отношении инертен [6-3].

Фреон — бесцветный газ, не имеющий запаха, не ядовит и не вызывает коррозии металлов, химически стабилен.

Данные об относительной электрической прочности некоторых смесей паров различных жидкостей и азота приводятся в табл. 6 6. Пробои производились по схеме рис. 6-3.

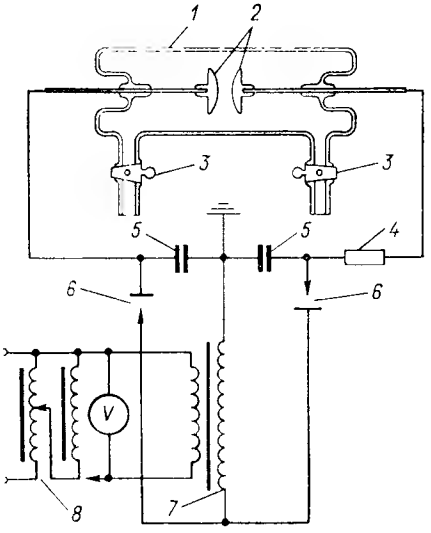


Рис. 6-3. Схема опытной установки для определения пробивных напряжений газов и газопаровых смесей:
1 — испытательный стеклянный сосуд; *2* — электроды; *3* — краны; *4* — ограничивающее сопротивление; *5* — конденсаторы; *6* — высоковольтные кенотроны; *7* — высоковольтный трансформатор; *8* — два автотрансформатора

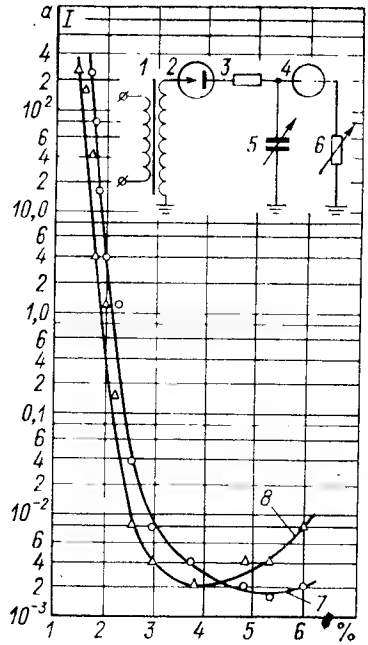


Рис. 6-4. Схема установки для исследования смесей паров бензина и воздуха; кривые зависимости силы тока, протекавшего через искру при воспламенении, от концентрации смесей
1 — высоковольтный трансформатор; *2* — кенотрон; *3* — сопротивление 200 *Мом*; *4* — стеклянный сосуд для испытания смесей; *5* — переменная емкость; *6* — переменное сопротивление; *7* — кривая записана при 12° С; *8* — то же при 60° С

Исследование электрической прочности газопаровых смесей, особенно легко воспламеняющихся, представляет практический интерес с точки зрения защиты, например, складов и разного рода хранилищ от ударов молнии. В различного рода металлических контурах может быть индуктирована э. д. с. при отдаленных от объекта ударах молнии и даже при разрядах между облаками. Электрические потенциалы в контурах могут возникнуть как от электромагнитной, так и от электростатической индукции. В зазорах контуров и сближениях при этом возможно появление искр.

Ниже будут приведены некоторые данные о пробоях и воспламенениях различных смесей паров бензина и воздуха при импульсном напряжении. Испытания проводились по схеме на рис. 6-4. При опытах длина искрового промежутка не изменялась. Исследовались смеси с содержанием паров бензина в пределах 1,4—6% (по объему). Подбор параметров *5* и *6* производился таким образом,

чтобы удовлетворялось условие $RC = \text{const}$. Длина волны разрядного импульса таким образом всегда равнялась 50 *мксек*. Ток же, текущий через искру, изменялся в сотни тысяч раз. Пробой промежутка происходил при $U_{пр} = 10$ *кв* [6-4].

Таблица 6-5

Физико-химические свойства газов и их относительная электрическая прочность при $t = 23°$ С и $p = 760$ *мм* рт. ст. Значение $U_{пр}$ азота принято за единицу

Газ	Формула	Точка кипения, °С	Молекулярный вес, *г/моль*	$\frac{U_{пр\ газа}}{U_{пр\ азота}}$
Тетрафтордихлорэтан	$C_2Cl_2F_4$	3,80	170,91	2,80
Шестифтористая сера (элегаз)	SF_6	—62,00*	146,00	2,41
Дифтордихлорметан (фреон)	CCl_2F_2	—28,00	120,91	2,40
Трихлористый бор	BCl_3	12,70	117,19	2,30
Сернистый ангидрид	SO_2	—10,00	64,06	1,90
Хлор	Cl_2	—34,60	70,91	1,55
Фтордихлорметан	$CHCl_2F$	14,50	102,92	1,33
Сернистый водород	H_2S	—60,75	34,08	1,30
Этилен	C_2H_4	—103,90	28,03	1,21
Закись азота	N_2O	—89,55	44,02	1,14
Ацетилен	C_2H_2	—83,60	20,02	1,10
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	16,51	40,06	1,06
Хлорметил	CH_3Cl	—24,40	50,48	1,06
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	7,40	45,06	1,04
—	CH_3CHO	19,80	44,03	1,03
Окись углерода	CO	—191,59	28,00	1,02
Бромметил	CH_3Br	3,70	94,94	1,02
Метан	CH_4	—161,40	16,03	1,00
Хлористый этил	C_2H_5Cl	12,70	64,50	1,00
Азот	N_2	—195,80	28,02	1,00
Воздух	—	—190,00	—	0,97
Окись этилена	CH_2CH_2 | O |	10,50	44,03	0,95
Формальдегид	CH_2O	—21,00	30,02	0,93
Углекислый газ	CO_2	—28,50	44,00	0,88
Кислород	O_2	—183,00	32,00	0,88
Метиламин	CH_3NH_2	—6,79	31,05	0,81
Водород	H_2	—252,70	2,016	0,64
Гелий	He	—268,90	8,01	0,31
Неон	Ne	—245,90	40,37	0,144

* Указана температура возгонки.

На рис. 6-4 приведены кривые зависимости тока, протекавшего через искру (в амперах), при котором происходило воспламенение, от концентрации смесей. Оказалось, что воспламенение возможно только при определенных токах, текущих через искру. При изменении концентрации в пределах 1,4—6% токи «воспламенения» изменялись от 0,0014 до 250 *а*. Смеси с концентрацией паров бензина ниже 1,4% при $t = 12°$ С не воспламеняются и при больших токах. Но при $t = 60°$ С и токе $250 \cdot a$ воспламеняется и 1,4%-ная смесь. Ток до 1 $ма_{макс}$,

Таблица 6-6

Относительная электрическая прочность и некоторые физико-химические свойства паров жидкостей в смеси с азотом при $t \approx 23°$ С и давлении 760 *мм* рт. ст. За единицу принято $U_{пр}$ азота

Жидкости	Формула	Давление паров жидкостей, *мм* рт. ст.	Точка кипения, °С	Молекулярный вес, *г/моль*	$\frac{U_{пр\ смеси}}{U_{пр\ азота}}$
Фтортрихлорметан	CCl_3F	725	21,10	137,36	3,00
Трифтортрихлорэтан	$C_2Cl_3F_3$	306	47,20	187,37	2,60
Иодистый метил	CH_3J	370	42,35	141,95	2,20
Трихлорфосфор	PCl_3	113	76,00	137,39	1,90
Хлористый тионил	$SOCl_2$	110	75,60	118,97	1,65
Четыреххлористый углерод	CCl_4	105	76,74	153,83	1,65
Хлороформ	$CHCl_3$	180	61,28	119,38	1,58
—	CH_3COCl	—	50,92	78,48	1,57
Хлористый сульфурил	SO_2Cl_2	—	69,10	134,97	1,56
Сероуглерод	CS_2	330	46,30	76,12	1,50
—	$C_2H_5ONO_2$	—	88,70	91,05	1,47
—	CCl_3COCl	—	118,00	181,83	1,40
Четыреххлористый титан	$TiCl_4$	12	135,80	189,73	1,17
Метилформиат	$HCOOCH_3$	570	31,50	60,03	1,16
Трихлорэтилен	$CHCl : CCl_2$	65	86,60	131,38	1,15
Трихлорфосфат	$POCl_3$	34	108,00	153,39	1,11
Дихлорметан	CH_2Cl_2	400	39,95	84,93	1,11
Трихлорэтан	$CH_2ClCHCl_2$	—	113,70	133,39	1,08
Хлористый фторметан	CH_2ClF	—	—	68,47	1,03
Тетрахлорэтан	$CHCl_2CHCl_2$	6,8	146,20	167,84	1,02
Хлористая сера	S_2Cl_2	12,5	137,10	135,03	1,02
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	0,3	210,85	123,05	1,02
Этиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	495	34,60	74,08	1,00
Этиловый спирт	C_2H_5OH	52,0	78,32	46,05	1,00
Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	70,0	83,65	98,95	1,00
Нитрометан	CH_3NO_2	34,0	101,25	61,03	1,00
Хлористый бензол	C_6H_5COCl	~0,2	197,30	140,50	1,00
Тиоуксусная кислота	CH_3COSH	—	93,00	76,10	1,00
—	CH_2ClCH_2OH	—	128,10	80,50	1,00
Ацетон	CH_3COCH_3	210,0	56,13	58,05	0,98
Дибромэтан	CH_2BrCH_2Br	12,5	131,70	187,86	0,98
—	$C_6H_5CH_2OH$	0,1	205,60	108,06	0,98
Метилацетат	CH_3COOCH_3	195,0	57,10	74,05	0,95
—	$CH_2ClCOOC_2H_5$	4,4	144,20	122,51	0,95
Бензойный альдегид	C_6H_5CHO	0,6	178,30	106,05	0,95
Уксусная кислота	CH_3COOH	14,0	118,20	60,03	0,94
Метиловый спирт	CH_3OH	110,0	64,46	32,03	0,94
Бромбензол	C_6H_5Br	~4,0	156,15	156,96	0,93
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	86,0	77,15	88,06	0,91
Тетрахлорэтилен	$CCl_2 : CCl_2$	~18,0	121,20	165,83	0,91
—	$C_6H_5CH_2Cl$	—	179,40	126,51	0,90
Анилин	$C_6H_5NH_2$	~0,3	184,30	93,06	0,87
Толуол	$C_6H_5CH_3$	25,0	110,40	92,06	0,86
Бензол	C_6H_6	85,0	79,70	78,05	0,84
Хлорбензол	C_6H_5Cl	10,5	131,69	112,50	0,81
Диметиламин	$(C_2H_5)_2NH$	215,0	56,00	73,09	0,78

текущий через искру, воспламенения смесей вообще не вызывает, а при $I \approx 1$ *а* воспламеняются только смеси с концентрацией паров бензин 1,8% и выше.

Смеси средних концентраций (3—4%) воспламеняются быстро, почти взрываются. Более «богатые» (4—6%) горят медленно и горение не охватывает всего объема сосуда. Воспламенение «бедных» смесей начинается сверху сосуда. Пламя в виде тонкого голубого слоя (блина) медленно продвигается вниз.

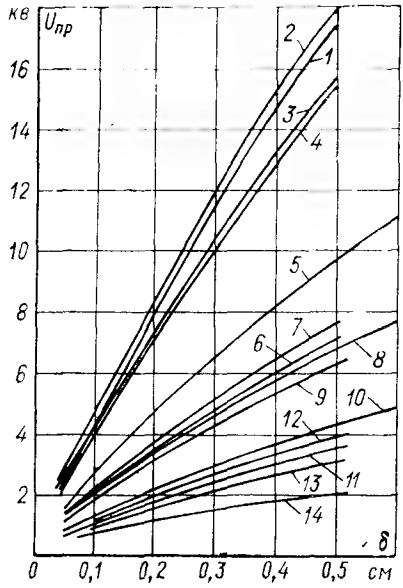


Рис. 6-5. Пробивное напряжение газов при $t = 18°$ С и различных давлениях в зависимости от расстояния между шаровыми электродами (диаметр шаров 25 *мм*). Напряжение постоянное. При давлении 750 *мм* рт. ст. (*1* — воздух; *2* — N_2; *3* — CO_2; *4* — O_2; *5* — H_2), при давлении 250 *мм* рт. ст. (*6* — воздух; *7* — N_2; *8* — CO_2; *9* — O_2; *10* — H_2); при давлении 100 *мм* рт. ст. (*11* — воздух; *12* — N_2; *13* — O_2; *14* — H_2)

О пробивных напряженностях азота, углекислого газа, кислорода, водорода и воздуха (для сравнения) при пониженных давлениях можно получить представление из рис. 6-5 [6-5]. По этим данным $U_{пр}$ азота при давлениях 100—750 *мм* рт. ст. несколько больше, чем воздуха.

В [6-6 и 6-7] доказывается, что под действием светового импульса от рубинового лазера длительностью ~50 *нсек* в гелии и аргоне при определенных давлениях пробой формируется не электронными лавинами, а при участии многофотонной ионизации. Некоторые сведения о $E_{пр}$ аргона при 10 *мм* рт. ст. и частотах 40—500 *Мгц* можно найти в [6-8].

6-3. Особенности пробоя воздушных промежутков при нормальном и пониженном давлениях

Как долго формируется пробой воздушных промежутков длиной в несколько сантиметров и больше? Подобного рода сведения представляют интерес как для теории пробоя газов, так и для практики, например в отношении различного рода перекрытий по поверхности соприкосновения изоляторов и воздуха. Для сравнительно больших значений $p\delta$ это время оказалось примерно на два порядка меньше того, что должно бы получиться по теории Таунсенда. Особенно же сложной получается ситуация при пониженных давлениях газа и перенапряжениях на искровом промежутке.

Опыты проводились при различных давлениях по схеме рис. 6-6. Напряжение от импульсного генератора *1* подавалось на разрядное сопротивление *2* искровой промежуток *3* и через емкостный делитель *4* на пластины *5* катодного осциллографа *6*. На временные пластины *7* напряжение подавалось от общей схемы питания осциллографа с конденсатором *8*, разрядными шарами *9* и кенотроном *10*. Вывод *11* присоединялся к высоковольтному трансформатору схемы питания. При пробое *9* конденсатор *8* разряжался на омический делитель *12* и напряжение подавалось на катод осциллографа и пластины временной развертки *7*. При некоторых осциллографированиях на эти пластины накладывались колебания *13* с периодом $9 \cdot 10^{-9}$ *сек*. По ним нетрудно было определить время крутого спада напряжения при образовании искры, т. е. время формирования разряда. Одновременно от схемы питания осциллографа напря-

жение подавалась на запальные шары генератора *1*. Все эти подключения напряжения были соответственным образом синхронизированы.

На рис. 6-7 приведены осциллограммы пробоев воздушных промежутков между шарами диаметром 125 *мм* при различных давлениях [6-9]. Шары после пяти пробоев очищались пастой ГОИ. Относительная влажность воздуха не превышала 50%. Период градуировочных синусоидальных колебаний на осях абсцисс осциллограмм равен $5 \cdot 10^{-7}$ *сек*. Остальные данные приведены в табл. 6-7.

По осц. пробоев *I—IV* с наложенными колебаниями на напряжение развертки по времени ($9 \cdot 10^{-9}$ *сек*) можно было получить представление о динамике формировании пробоя [6-10, стр. 152]. По этим осциллограммам на рис. 6-6 построены кривые снижения напряжения во время формирования и завершения пробоя. Римские цифры у кривых соответствуют номерам осциллограмм рис. 6 7. Кривая *IV — а* построена по осциллограмме пробоя промежутка

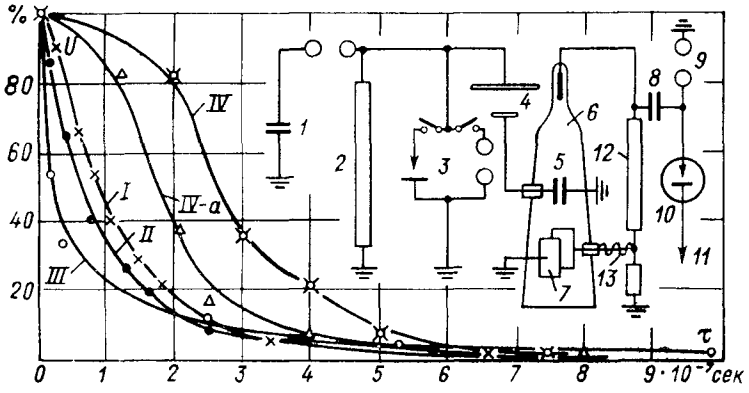


Рис. 6-6. Схема опытов и кривые (по осц. *I—IV*, рис. 6-7) снижения напряжения с течением времени при пробоях воздушных промежутков между шарами и различных давлениях воздуха

100 *мм* при давлении 600 *мм* рт. ст. (осциллограмма не приводится). При построении кривых за время $\tau - 0$ принят тот момент, когда началось заметное снижение напряжения, а соответствующая амплитуда импульса при этом принята за 100%. Таким образом, время статистического запаздывания, например на осц. *III*, не учитывалось.

Таблица 6-7

Цифровые данные к осциллограммам на рис. 6-7. Поле однородное, температура $t \approx 20°$ С

Осциллограмма	Длина искрового промежутка, *мм*	Давление воздуха, *мм* рт. ст.	Пробивное напряжение, *кв*	Осциллограмма	Длина искрового промежутка, *мм*	Давление воздуха, *мм* рт. ст.	Пробивное напряжение, *кв*
I	100	760	198,0	*VI*	100	300	104,0
II	50	760	132,0	*VII*	100	250	80,0
III	10	760	31,0 и 30,0	*VIII*	100	150	57,5
IV	100	500	151,0	*IX*	100	100	40,6
V	100	400	140,0	*X*	100	50	22,5

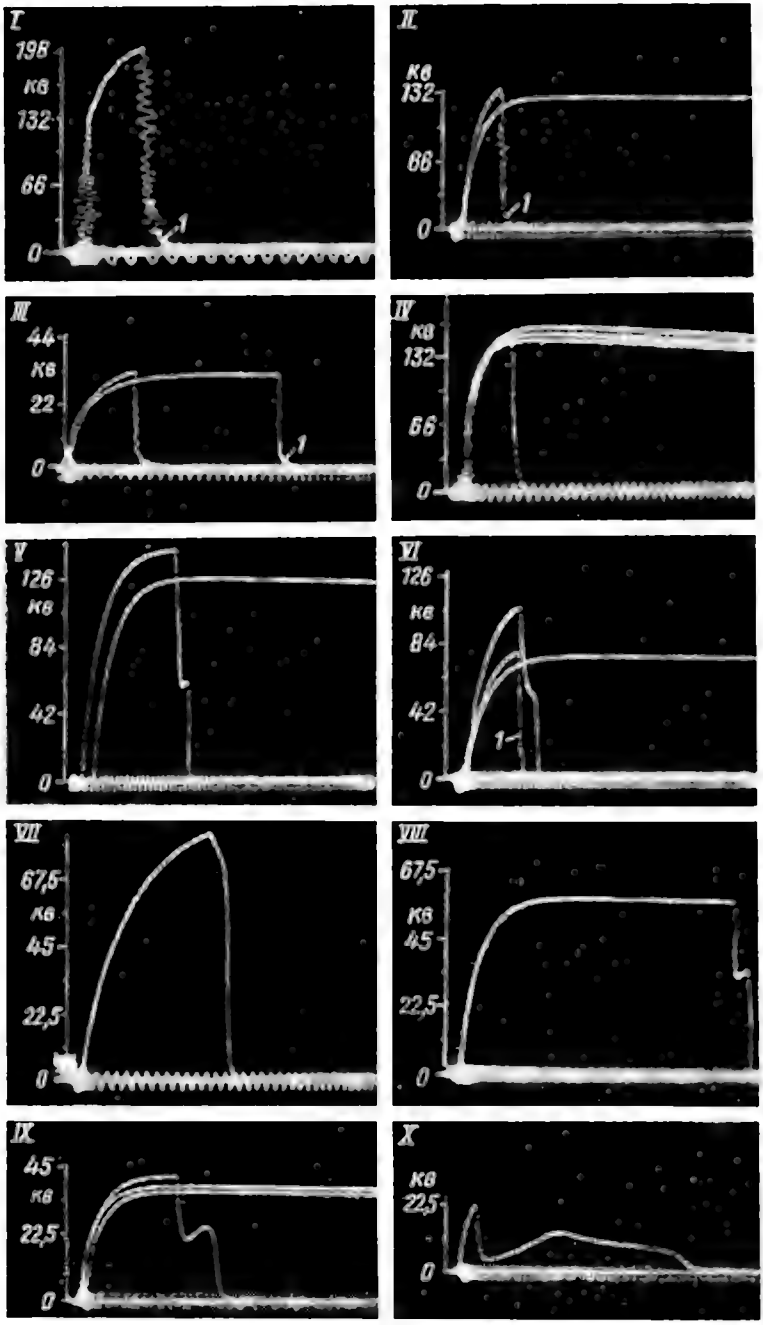


Рис. 6-7. Осциллограммы пробоев воздушных промежутков между шарами диаметром 125 *мм* при различных давлениях и $t = 20°$ С

Из кривых на рис. 6-6 видно, что формирование пробоев при давлениях 500—760 *мм* рт. ст. заканчивается в доли микросекунды и механизм разряда, несомненно, стримерный. В случае уменьшения длины искрового промежутка при неизменном давлении 760 *мм* рт. ст. время формирования уменьшается. При уменьшении же давления и неизменном δ возрастает начальная стадия развития пробоя.

На осц. *VI—1* (рис. 6-7) для контроля и градуировки записан пробой воздушного промежутка $\delta=25$ *мм* между теми же шарами, но при атмосферном давлении.

По осц. *V—X* (рис. 6-7) построены кривые (рис. 6-8), характеризующие динамику развития и завершения пробоя воздушных промежутков. Обозначения кривых соответствуют обозначениям осциллограмм.

Формирование разряда при давлениях 50—400 *мм* рт. ст., как видно из кривых и осциллограмм, сильно отличается от разряда при атмосферном дав-

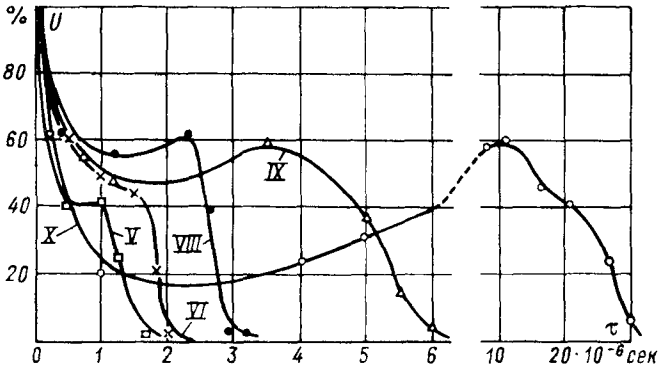


Рис. 6-8. Кривые зависимости от времени снижения напряжения при пробое воздушного промежутка $\delta=100$ *мм* и давлениях 50 –400 мм рт. ст. (по осц. *V—X* рис. 6-7)

лений. При снижении давления от 100 *мм* рт. ст. и ниже время формирования сильно возрастает. Оно при $p=50$ *мм* рт. ст. растягивается примерно на 20 *мксек*. Начальная стадия развития разряда также протекает медленно и, видимо, не без участия положительных ионов, которые при ударах о катод освобождают новые электроны. По осциллограммам и кривым явно отмечается стадия торможения разряда, когда напряжение на электродах медленно снижается, а затем в отдельных случаях заметно повышается под влиянием пространственных зарядов. Если увеличивать напряжение на искровом промежутке, то торможение ослабляется, а в некоторых случаях почти исчезает (см. осц. *VII* рис. 6-7). Длительность стадии торможения зависит от давления. Чем оно меньше, тем дольше может продолжаться торможение.

На рис. 6-9 приводятся осциллограммы пробоев воздушного промежутка $\delta=500$ *мм* между стальным остроем и латунной плоскостью при различных давлениях воздуха (табл. 6-8) [6-11].

На осц. *VI* рис. 6-9 записана серия разрядов при неизменных условиях, для того чтобы получить представление о статистических флуктуациях в развитии пробоя. На осц. *VII* записан только один пробой для наглядности. В табл. 6-8 значения пробивных напряжений даны тоже без учета статистического запаздывания, т. е. приведены те значения U_1, при которых начиналось заметное снижение напряжения. Пробои *1, 2, 3* и *4* на осц. *IV* (рис. 6-9) записаны при одинаковых условиях, за исключением амплитуды импульса. Она от *1* к *4* постепенно увеличивалась, время же статистического запаздывания сильно уменьшалось. При напряжении 48 *кв* (см. табл. 6-8), близком к минимальному пробивному, это запаздывание равнялось ~ 124 *мксек*, а при 81 *кв* — только

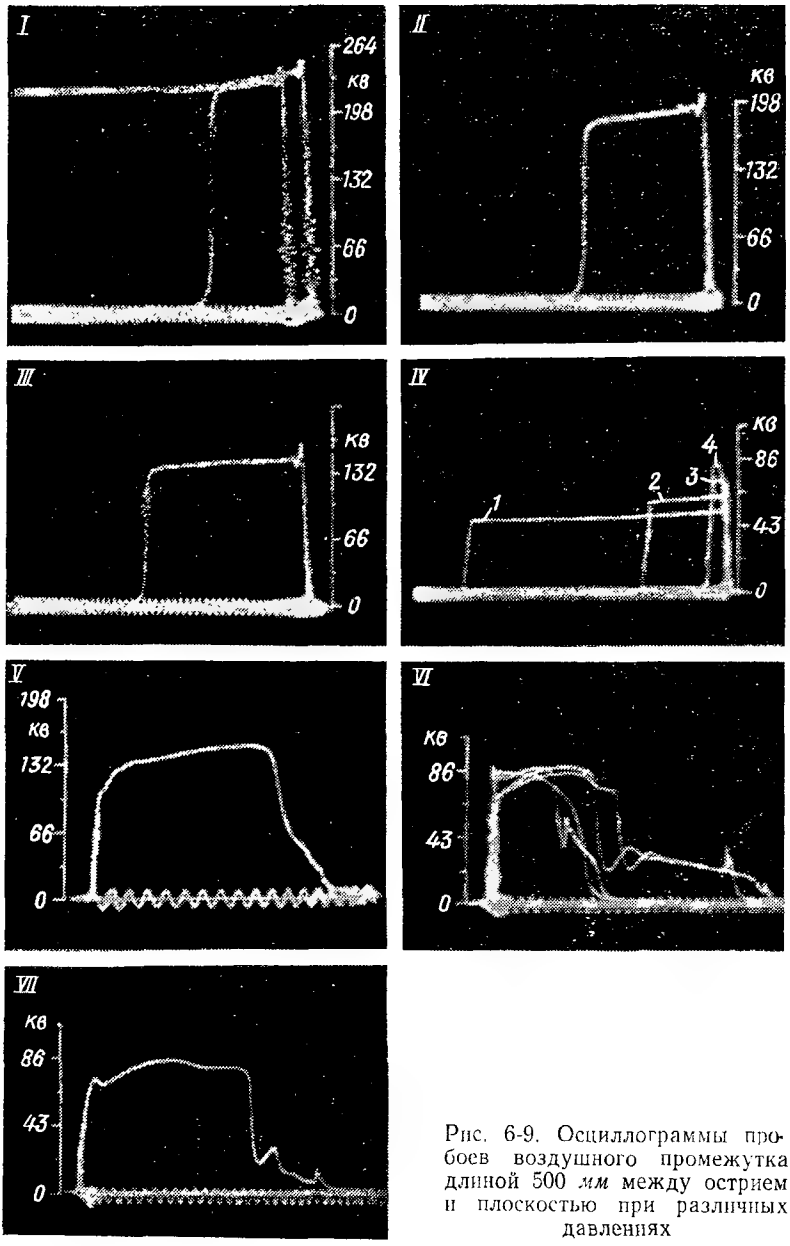


Рис. 6-9. Осциллограммы пробоев воздушного промежутка длиной 500 *мм* между острием и плоскостью при различных давлениях

Таблица 6-8

Цифровые данные к осциллограммам на рис. 6-9

Осциллограмма	Полярность острия	Пробивное напряжение, *кв*	Давление воздуха, *мм* рт. ст.	Период синусоидальных градуировочных колебаний на оси абсцисс осциллограмм, *сек*
I	Продолжительная	230	600	$5 \cdot 10^{7}$
II	То же	185	450	$5 \cdot 10^{-7}$
III	»	139	300	$5 \cdot 10^{-7}$
IV	»	48, 57 71 и 81	55	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
V	Отрицательная	145	140	$5 \cdot 10^{-7}$
VI	То же	84,5—89,0	55	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
VII	»	85	55	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$

5 *мксек*. Но оно осталось таким же и при $U_{пр}=71$ *кв*. Можно полагать поэтому, что статистическое запаздывание, равное 5 *мксек*, является в этом случае крайним пределом и больше не уменьшается.

Из приведенных осциллограмм на рис. 6-9 для положительного острия видно, что до давлений $\sim$ 300 *мм* рт. ст. характер разряда в отношении снижения напряжения примерно такой же, как и при атмосферном давлении и основной механизм формирования разряда, по-видимому, стримерный. Время начальной стадии с уменьшением давления снижается. При давлении же 55 *мм* рт. ст. характер снижения совершенно изменяется. Области медленного и крутого спада отсутствуют. Получается впечатление, что разряд от положительного острия развивается как бы постепенно без главного разряда.

При отрицательном острие и давлении 300 *мм* рт. ст. развитие разряда идет сравнительно быстро. Начальная стадия занимает время почти 1 *мксек*, а «провал» напряжения около 0,5 *мксек*. Но при давлениях меньше 300 *мм* рт. ст. картина формирования меняется. Формирование пробоя при давлении, например, 55 *мм* рт. ст. начинается задолго до того, как приложенное напряжение достигнет наибольшего значения. В это время, несомненно, происходит интенсивная ударная ионизация. Электроны уходят к плоскости, где, видимо, создаются благоприятные условия для образования хорошо проводящего мостика. Напряжение круто спадает за время ~ 2 *мксек*. Для чисто стримерного механизма это время велико.

Из опытов по газовому разряду известно, что в момент пробоев искровых промежутков при нормальных давлениях образуется ударная волна. Процесс взрывного типа вызывается выделением за доли микросекунды в узком нитевидном канале искры очень большой электрической энергии. Температура канала возрастает до десятков тысяч градусов, а плотность газа около него уменьшается до 10^{-2}—10^{-4} нормальной плотности.

Некоторое представление о динамике процесса, связанного с сильным разогревом нитевидного канала и образованием ударной волны, можно получить, заменив этот канал очень тонкой металлической проволочкой, в которую нетрудно ввести большую электрическую энергию. Такого рода опыты проводились с заряженной до 90—95 *кв* батареей из 14 высоковольтных конденсаторов общей емкостью 9,8 *мкф*, которая разряжалась за время в несколько микросекунд на тонкие металлические проволочки.

Осциллограмма тока, записанная при таком разряде в воздухе на одну медную проволочку длиной 650 *мм* и диаметром 0,1 *мм*, приведена на рис. 6-10. Здесь так же за очень короткое время вводилась в нее большая электрическая

энергия и происходил взрыв. Батарея конденсаторов вначале разряжалась немного и искра гасла, но через 17 *мксек* зажигалась вновь и уже при этом конденсаторы окончательно разряжались [6-12 и 6-13].

Можно полагать, что при электрическом взрыве в месте нахождения проволочки образовывалось разрежение воздуха. Ионизированные частицы его и атомы меди вместе с ударной волной разлетались преимущественно в радиальном направлении. При перемене направления движения волны к месту нахождения проволочки через 17 *мксек* эти частицы возвращались и облегчали пробой воздушного промежутка длиной 650 *мм*.

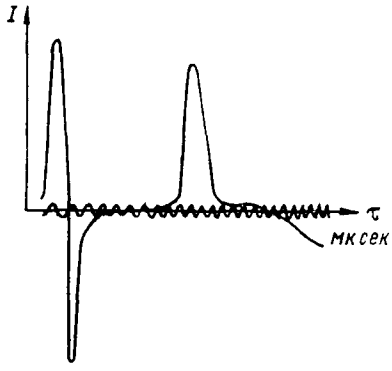


Рис. 6-10. Осциллограмма тока при разряде батареи конденсаторов на медную проволоку. Период синусоидальных колебаний на оси абсцисс равен 2 *мксек*

В откачанных стеклянных сосудах при такого рода взрывах стенки покрываются ровным и прочно связанным со стеклом тонким слоем меди. Если же поместить проволочку в стеклянные трубки с водой или трансформаторным маслом, то при взрыве стекло дробится на мелкие куски. То же и при пробоях сравнительно больших промежутков дистиллированной воды. Массивные фарфоровые сосуды со стенками в несколько десятков миллиметров раскалываются. О таком дробящем действии при электрических пробоях автором сообщено в 1949 г. [6-12] и в 1953 г. [6-14]. Позже этот эффект нашел практическое применение под названием электрогидравлического.

6-4. Перекрытия по поверхности твердых диэлектриков при различных давлениях

Хорошо известно, что если к армированному опорному изолятору приложить напряжение и повышать его, то произойдет перекрытие по поверхности соприкосновения диэлектрика с воздухом или другим газом. Представим себе случай, когда осталась только одна металлическая армировка, а изолятор удален. При повышении напряжения произойдет пробой воздушного промежутка. Величина же пробивного напряжения и некоторые факторы, характеризующие формирование пробоя, могут значительно отличаться от того, когда воздушный промежуток занят изолятором и имеет место перекрытие по поверхности. В этом случае значительное влияние может оказать состояние поверхности диэлектрика и, возможно, его структура.

Если при данной армировке (электродах) у изолятора силовые линии электрического поля не параллельны поверхности, а идут к ней под углом, то должна появляться составляющая поля, перпендикулярная к поверхности диэлектрика, которая будет способствовать движению заряженных частиц или к поверхности, или от нее. Кроме того, видимо, нужно учесть силы зеркального изображения от индуцированных зарядов в диэлектрике. В тех случаях, когда у диэлектрика кристаллическая фаза преобладает, то, видимо, должны оказать определенное влияние и поверхностные энергетические уровни.

При повышении напряжения в отдельных местах металлической арматуры у изолятора может начаться ударная ионизация в газе. Под действием радиальной составляющей поля и сил зеркального изображения некоторая доля заряженных частиц осядет на поверхности.

На основании данных [1—2] можно сделать теоретически обоснованное предположение о том, что заряды на поверхности кристаллических тел могут легко перемещаться. При соприкосновении многих кристаллических ячеек у керамических диэлектриков электрические заряды при своем перемещении могут скапливаться в определенных местах и способствовать формированию перекрытия.

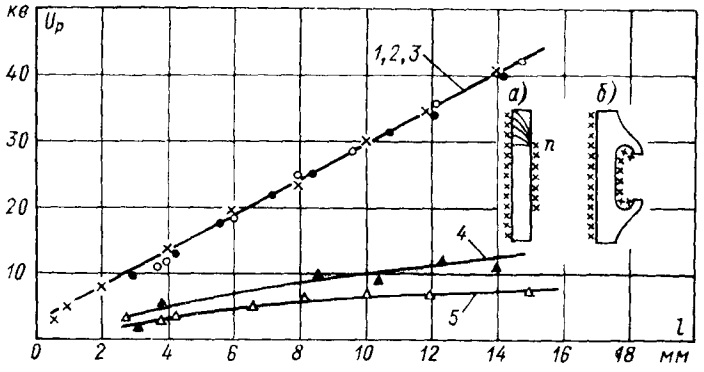


Рис. 6-11. Зависимость напряжения перекрытия по поверхности от длины керамических образцов l при электродах типа Роговского. Напряжение постоянное

1, 2 и *3* — пробой воздуха (××××), перекрытие по поверхности образцов из $MgTiO_3$ с $\varepsilon=13$ (....) и $CaTiO_3$ с $\varepsilon=140$ (○○○○); *4* — перекрытия по поверхности образцов из стронций висмут титановой керамики с $\varepsilon=750$; *5* — перекрытия по поверхности образцов из $BaTiO_3$ с $\varepsilon=1000 \div 12000$

Если заряженные частицы закреплены на поверхности силами зеркального изображения, то степень этого закрепления должна зависеть от диэлектрической проницаемости диэлектрика. По закону Кулона, как известно, сила взаимодействия между зарядами в средах обратно пропорциональна ε.

У диэлектриков с большими значениями ε заряженные частицы на поверхности поэтому будут закреплены слабо.

Видимо, исходя из этих представлений, можно объяснить сильное снижение величин перекрывающих напряжений U_p по поверхности керамических образцов из стронций-висмут-титановой керамики с $\varepsilon=750$ и сегнетокерамики $BaTiO_3$ с $\varepsilon \approx 1000 \div 1200$ (рис. 6-11) [6-15].

Опыты показали, что без серебрения торцов керамических стержней, когда контакт с электродами был недостаточно надежен, наблюдалось снижение U_p. Такого рода влияние на U_p весьма заметно сказывается в керамических конденсаторах и проходных изоляторах, работающих при напряжении высокой частоты.

Например, в случае серебрения стенок по способу, показанному на рис. 6-1, *а* (см. крестики), в точке *n* из-за больших напряженностей обычно имеет место ударная ионизация или образуется корона, которая служит как бы запалом для разряда по поверхности. Таким путем перекрываются очень большие закраины. Но этого не происходит, если несколько изменить конструкцию закраин, где кончается серебряный слой (рис. 6-11, *б*). Повышенная напряженность поля здесь отсутствует.

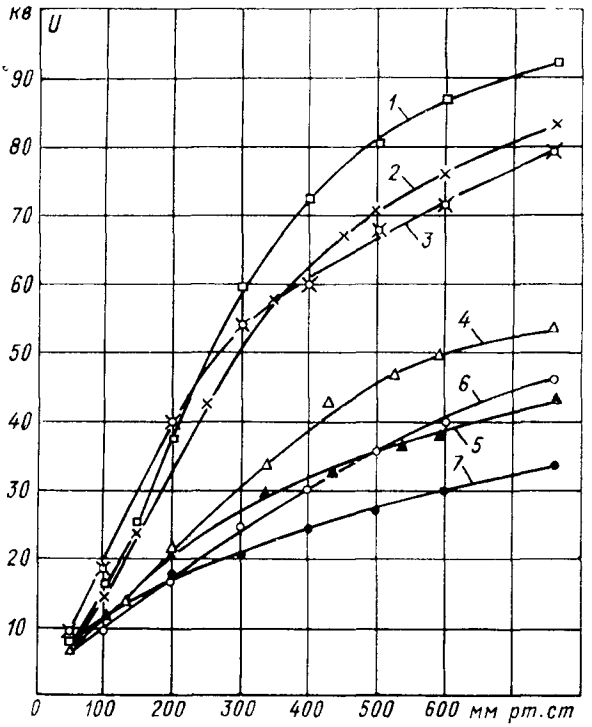


Рис. 6-12. Зависимость величин перекрывающих напряжений по поверхности изоляторов (рис. 6-13, *а, б, в*) от давления воздуха

1 — изолятор *а* при постоянном напряжении отрицательной полярности; *2* — тот же изолятор, но постоянное напряжение положительной полярности; *3* — тот же изолятор, но напряжение 50 *гц*; *4* — изолятор *б*, постоянное напряжение отрицательной полярности; *5* — тот же изолятор, но при напряжении 50 *гц*; *6* — изолятор *в*, постоянное напряжение отрицательной полярности; *7* — тот же изолятор, но напряжение 50 *гц*

В [6-16] сообщено о том, что поверхностное сопротивление у стекла и некоторых сортов керамики резко ухудшается после пребывания в атмосфере высокой влажности (50—80%). Перекрывающие напряжения снижаются. Но этого не происходит у образцов из церезина, парафина, янтаря и др. Объясняют это тем, что на поверхности стекла и керамики образуется полимолекулярная сплошная пленка из водяных паров. Ионы на поверхности диэлектриков растворяются в этой водяной пленке и создают повышенную проводимость.

На рис. 6-12 приведены кривые зависимости перекрывающих напряжений по поверхности изоляторов от давления окружающего воздуха. Форма изоляторов и их размеры приводятся на рис. 6-13 [6-17].

Величины U_p при отрицательной полярности постоянного напряжения оказались несколько большими, чем при положительной. При давлениях воздуха ниже 300 *мм* рт. ст. разница в величинах делается малой, а при $p \leqslant 50$ *мм* рт. ст. и совсем исчезает.

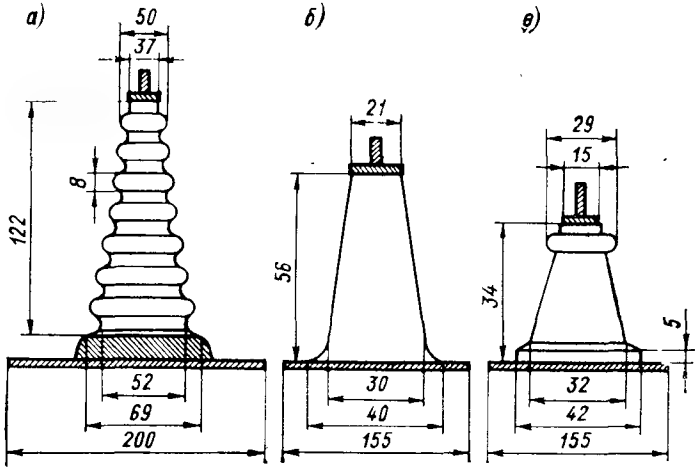


Рис. 6-13. Эскизы испытанных изоляторов: *а* — из ультрафарфора УФ-46, *б* и *в* — из фарфора

Чтобы получить представление о деталях формирования перекрытий по поверхности при импульсном напряжении и различных давлениях воздуха, были проведены соответствующие опыты (табл. 6-9). Производилось перекрытие по поверхности ребристого изолятора (рис. 6-13, *а*). Записанные осциллограммы перекрытий показаны на рис. 6-14. Форма импульсов положительной и отрицательной полярности была одинаковой. Период градуировочных синусоидальных колебаний на оси абсцисс осц. *I* равен $5 \cdot 10^{-7}$ *сек*.

Таблица 6-9

Цифровые данные к осциллограммам на рис. 6-14

Осциллограмма	Давление воздуха, *мм* рт. ст.	Перекрывающее напряжение, *кв*	
		при положительной полярности	при отрицательной полярности
I	760	92	—
II	760	—	126
III	200	34	—
IV	200	—	40—43
V	40	12 - 13	—
VI	40	—	11—12

По осц. *I* (рис. 6-14) можно заключить, что при положительной полярности формирование перекрытия начиналось задолго до того, как амплитуда импульса достигла максимальной величины. При напряжении ~ 25 *кв* уже образовался как бы диффузный слой с повышенной проводимостью, и нарастания амплитуды импульса не происходило до сформирования перекрытия. В этом случае параллельно изолятору было как бы

подключено непостоянное во времени сопротивление. Таким образом, при нормальном давлении 760 *мм* рт. ст. и импульсах положительной полярности при перекрытиях выделяются четыре фазы:

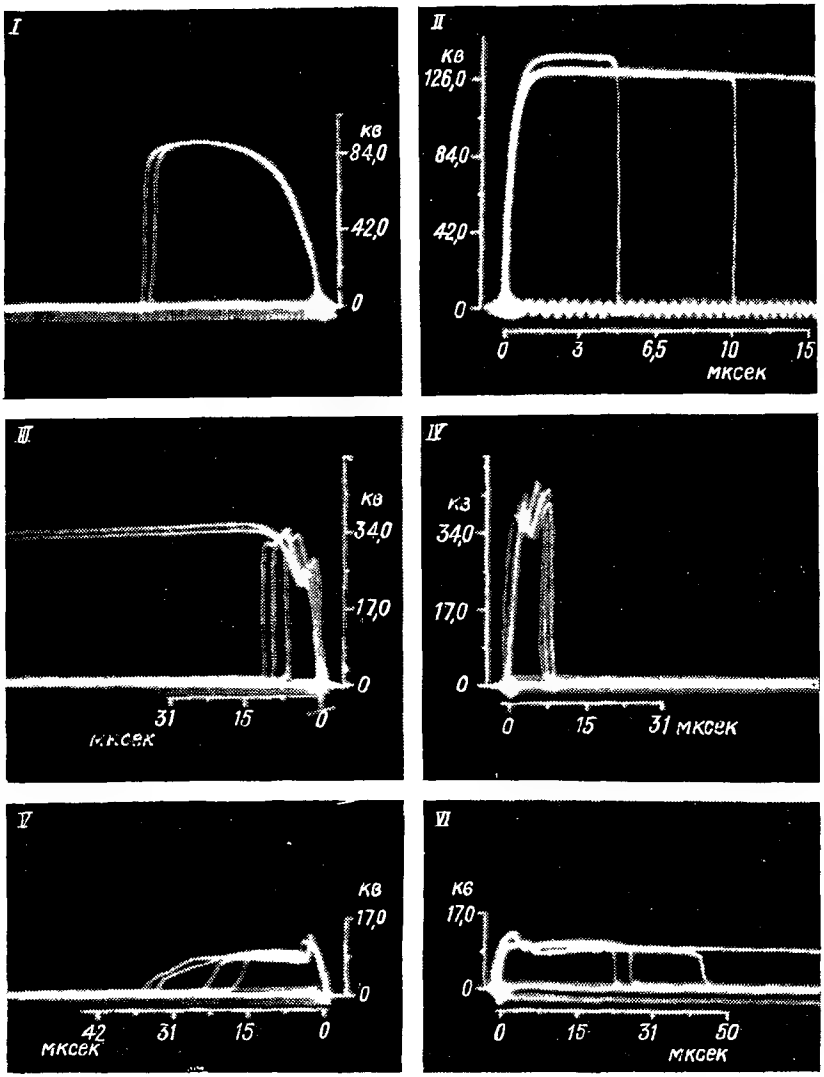


Рис. 6-14. Осциллограммы перекрытий по поверхности изолятора *а* (см. рис. 6-13) из УФ-46 при различных давлениях воздуха (импульсное напряжение)

1) образование у поверхности керамических образцов при $U = 25$ *кв* слоя повышенной проводимости; 2) появление равновесного состояния, когда, несмотря на возрастание амплитуды прикладываемого

импульса, на электродах изолятора она оставалась почти неизменной; 3) замедленное формирование перекрытия; 4) быстрое завершение процесса перекрытия.

При отрицательной полярности процесс формирования перекрытия при нормальном давлении совсем иной и имеет сходство с обычным пробоем воздушных промежутков при однородном поле. На осц. *I* и *II* записаны по два перекрытия.

Время статистического запаздывания перекрытия в случае отрицательной полярности импульса при повышении напряжения, как обычно, уменьшается. Если бы на изолятор было подано еще мень-

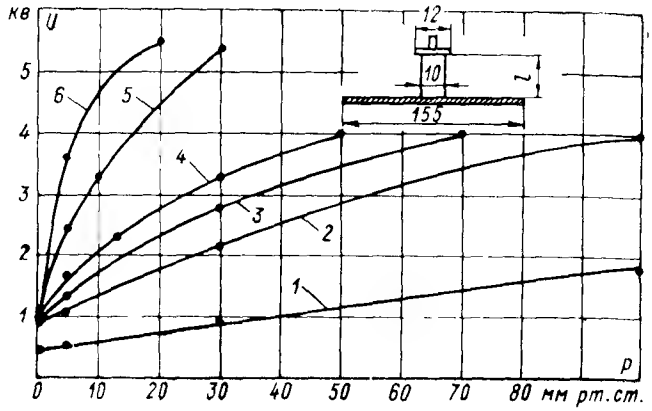


Рис. 6-15. Кривые перекрывающих напряжений для фарфоровых стержней при давлении 1—100 *мм* рт. ст. и температуре 20,8° С

1 — l=5 *мм*; *2 — l*=10 *мм*; *3 — l*=20 *мм*; *4 — l*=30 *мм*; *5 — l*=70 *мм*; *6 — l*=100 *мм*

шее напряжение, то перекрытие тоже могло бы сформироваться, но значительно позже. Этим объясняется разница в величинах U_p при импульсном и постоянном напряжениях отрицательной полярности. По кривой *1* рис. 6-12 U_p=93 *кв*. Кроме того, весьма существенна и быстрота подачи напряжения. При сравнительно медленной подаче постоянного напряжения условия для сформирования пробоя облегчаются тем, что на поверхности могут осесть заряженные частицы, о чем говорилось выше. При импульсном напряжении для этого времени недостаточно и перекрытие формируется при больших U_p.

Когда давление равно ~200 *мм* рт. ст., искажения положительной волны импульса при формировании перекрытия делаются сравнительно небольшими, но хорошо заметны ступени снижений и подъемов напряжения. Они, видимо, свидетельствуют о предшествовавших частичных перекрытиях, которые потом завершались уже окончательным перекрытием. Разница в динамике протекания процесса перекрытия при обеих полярностях уже невелика. То же и при p—40 *мм* рт. ст. Однако в данном случае при положительной

полярности отмечается новое различие в крутизне снижения напряжения. Оно продолжается 10—20 *мксек* (см. осц. *V*), в то время как при отрицательном импульсе это время значительно меньше.

Величины перекрывающих напряжений фарфоровых стержней в диапазоне давлений $1 \div 100$ *мм* рт. ст. приводятся на рис. 6-15. Опыты проводились при относительной влажности около 46% и $t = 20{,}8°$ С. Для стержня длиной $l = 5$ *мм* получена прямолинейная зависимость. Чем больше l, тем сильнее отклонение от прямолинейной зависимости.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

СТАРЕНИЕ ИЗОЛЯЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

7-1. Старение изоляции при постоянном напряжении и различных температурах

Хорошо известно, что при длительном воздействии электрического поля на твердые диэлектрики изолирующие свойства их ухудшаются. Практика показала, что необратимые процессы такого ухудшения или старения приводят к пробою при напряженностях поля значительно меньше тех, при которых изделия пробиваются до старения. Поскольку все это связано с надежностью электроизолирующих деталей, то закономерности данного явления должны представлять не только научный, но и практический интерес.

Электрическое старение представляется весьма сложным физико-химическим процессом, еще далеко не изученным во всех его подробностях. Опыты показали, что интенсивность этого процесса зависит от вида приложенного напряжения; напряженности электрического поля; температуры окружающей среды; пористости твердого диэлектрика; его химического состава и структуры; влияния некоторых внешних воздействий, например радиационных облучений, влажности и др.; физико-химических свойств металла электродов, особенно нанесенных вжиганием.

В начале пятидесятых годов автором впервые было показано, что изоляция радиокерамических диэлектриков в процессе длительной работы подвергается старению. Соответствующие испытания проводились главным образом на несложных по форме (рис. 7-1) и сравнительно дешевых дисках, которые изготовлялись методом прессования. Электроды в выточках наносились методом вжигания серебра при 800° С. Закругленные края в выточках были предусмотрены для получения электрического поля, близкого к равномерному.

Эти диски зажимались по нескольку штук в струбцины из алюминиевых трубок, скрепленных на концах планками из микалекса. В нарезные отверстия этих трубок ввинчивались электроды, между которыми и зажимались исследуемые диски.

Предварительно все образцы испытывались на качество спекаемости измерением $\operatorname{tg}\delta$ до и после кипячения в дистиллированной воде. При этом дефектные диски отбраковывались по увеличению $\operatorname{tg}\delta$. Кроме того, некоторые партии образцов предварительно испытывались напряжением, равным $0{,}7E_{пр}$ при 20° С.

Длительные испытания образцов проводились при различных напряженностях приложенного поля в температурном диапазоне 20÷380° С [7-1]. Испытывались образцы из ультрафарфора УФ-46 и УФ-53, шпинели Ш-15, корундо-муллитового материала КМ-1, стеатита Б-17 и СЦ-4, титано-цирконневого материала Т-20, рутилового Т-80 и сегнетокерамического Т-7500 с $\varepsilon = 3000 \div 4000$. Сведения о химическом составе перечисленных керамических материалов, за исключением УФ-53, приводились в гл. 1 и 2.

Об ультрафарфоре УФ-53 известно, что его получают из обожженного при 1420° С глинозема с добавкой 1%-ной борной кислоты. Этого глинозема содержится около 65%. Кроме того, в массу входит мрамор (~3%), диборат бария (~5%), плавиковый шпат (~2%), сырой магнезит (~3%) и часовьярская глина (~22%).

Испытания на старение изоляции указанных керамических материалов продолжались 4500÷9000 *ч* при 20, 100, 200 и 380° С. В одном термостате с заданной температурой испытывались по нескольку партий при различных напряженностях поля E. Было установлено, что образцы часто пробиваются и не могут считаться надежными при напряженностях постоянного поля $E_{кр}$ и температурах $t_{кр}$ (табл. 7-1).

Таблица 7-1

Величины температур $t_{кр}$ и напряженностей постоянного поля $E_{кр}$, при которых образцы часто пробиваются

Материал	$E_{кр}$, *кв/мм*	$t_{кр}$, °С	Материал	$E_{кр}$, *кв/мм*	$t_{кр}$, °С
УФ-46	0,4	380	Ш-15	1,2	380
УФ-46	4,0	150	Ш-15	9,0	100—150
УФ-46	8,0	20—100	КМ-1	0,23	380
УФ-53	0,43	380	СЦ-4	0,4	380
Б-17	0,9	380	Т-20	2,0	100—150
Б-17	4,5	150	Т-20	3,5	20
Б-17	9,0	100	Т-80	2,0	100—150
РФ	0,4	380	Т-80	4,0	20
РФ	6,0	150	Т-7500	0,3	100—150
РФ	8,0	100	Т-7500	0,6	25

В табл. 7-2 приведены значения E и t, при которых пробои образцов за все время испытаний вообще отсутствовали или наблюдалось только по одному пробою из партии.

Сравнительно термостойкими оказались образцы из УФ-53. Пробои их отсутствовали даже при $t = 200$° С и $E = 3$ *кв/мм*, но при более высоких температурах интенсивность процесса старения

Таблица 7-2

Данные испытаний образцов на старение изоляции при постоянном напряжении U и различных температурах t

Материал	Количество испытанных образцов, шт.	t, °С	E, *кв/мм*	Через какое время пробит один образец из партии, *ч*
УФ-46	12	100	6,0	—
УФ-46	10	20	6,0	—
УФ-46	10	150	2,0	—
УФ-53	10	25—200	3,0	—
Б-17	12	150	6,0	—
Б-17	12	100	4,5	—
Б-17	10	20	9,0	—
Б-17	15	380	0,47	—
РФ	6	100	8,0	5024
РФ	6	20	8,0	—
Ш-15	18	380	0,8	—
Ш-15	12	150	6,0	102
Ш-15	12	100	6,0	2408
Ш-15	10	20	6,0	3033
Т-80	11	100	1,5	—
Т-7500	10	25	0,4	—

сильно возрастала. Полученные данные свидетельствуют о том, что эта интенсивность зависит как от температуры окружающей среды, так и от напряженности приложенного поля [7-1 и 7-2].

Распределение пробоев образцов из УФ-46 во времени при $E=8$ *кв/мм* и различных температурах в диапазоне $20 \div 150°$ С представлено кривыми на рис. 7-1. По оси ординат здесь отложены проценты пробоев от общего количества дисков в партии.

Перед измерениями $\operatorname{tg}\delta$ и ρ испытывавшиеся образцы в течение двух суток при температуре испытаний оставались замкнутыми накоротко, чтобы уничтожить действие поляризации. Кроме того, образцы также тщательно очищались и промывались спиртом, а при измерении ρ на них накладывались охранные кольца из алюминиевой фольги.

У образцов из УФ-46, испытывавшихся непрерывно приблизительно в течение года при $t=20°$ С и $E=8$ *кв/мм*, значения $\operatorname{tg}\delta$ и ρ почти не изменились, а при 100 и 150° С за 5000 *ч* произошло небольшое увеличение $\operatorname{tg}\delta$ и уменьшение ρ.

Для $t=380°$ С такие же кривые пробоев образцов из той же массы УФ-46 приведены на рис. 7-2. Кривые *4* и *5* относятся к образцам из Б-17. Здесь можно проследить за влиянием приложенной напряженности поля на интенсивность старения электрической изоляции, а сравнение кривых *1—3* с *4* и *5* дает представление о влиянии химического состава двух совершенно различных керамических материалов.

Интересно отметить, что в процессе испытаний образцов из УФ-46 при указанной температуре и $E=0{,}4$ *кв/мм* резких изменений $\operatorname{tg}\delta$ и ρ не произошло. Но у дисков, испытывавшихся при $E=0{,}84$ *кв/мм*, за срок испытания около 2000 *ч* значения $\operatorname{tg}\delta$ воз-

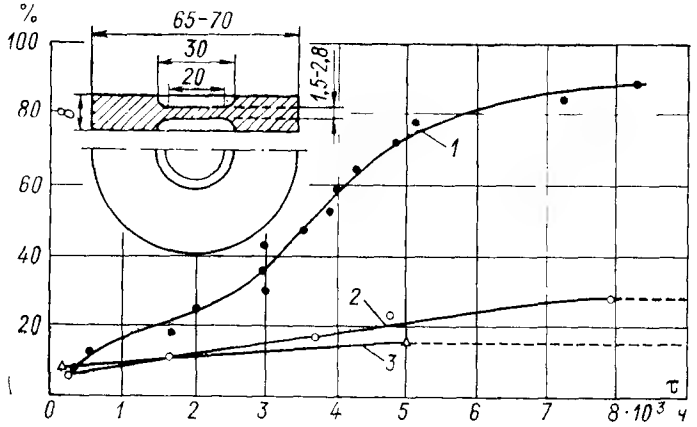


Рис. 7-1. Форма испытывавшихся дисков из керамических материалов и кривые пробоя образцов из УФ-46 в процессе длительных испытаний при $E=8$ *кв/мм*
1 — 150° С; *2* — 100° С; *3* — 20° С

росли примерно на порядок (с $7\cdot10^{-4}$ до $6\cdot10^{-3}$). Несколько меньшее возрастание этой величины зафиксировано у образцов из УФ-53, испытывавшихся при $E=0{,}43\div1{,}6$ *кв/мм*.

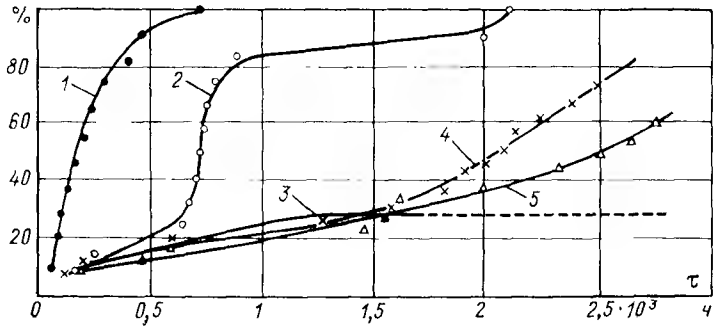


Рис. 7-2. Пробои образцов из УФ-46 (кривые *1—3*) и из стеатита Б-17 (кривые *4* и *5*) за время испытаний при 380° С
1 — $E=1{,}2$ *кв/мм*; *2* — $E=0{,}84$ *кв/мм*; *3* — $E=0{,}4$ *кв/мм*; *4* — $E=1{,}35$ *кв/мм*; *5* — $E=0{,}9$ *кв/мм*

Испытывавшиеся при той же температуре 380° С образцы из КМ-1 и СЦ-4 оказались весьма ненадежными, хотя качество исходного сырья этих материалов было хорошее [7-3].

У образцов из СЦ-4 в процессе испытаний отмечено значительное увеличение $\operatorname{tg}\delta$. Длительная работа деталей из этого керамического материала возможна только при $E=0{,}1$ *кв/мм*.

В диапазоне 20÷150° С у образцов из РФ и Б-17 изменение $\operatorname{tg}\delta$ и ρ также было не резким. За 1000 *ч* при $t=150°$ С и $E=9$ *кв/мм* значение $\operatorname{tg}\delta$ у Б-17 возросло с $8\cdot10^{-4}$ до $2\cdot10^{-3}$. В промежутке от 1000 до 4400 *ч* увеличения $\operatorname{tg}\delta$ не наблюдалось. Но неожиданным оказалось изменение этой величины и ρ при $t=380°$ С. За время, равное 1250 *ч*, имело место заметное увеличение диэлектрических потерь и уменьшение удельного объемного сопротивления. После же указанного срока, наоборот, отмечалось снижение $\operatorname{tg}\delta$ и возрастание ρ. Такие изменения несомненно связаны с электролитическими процессами (электроочисткой) и изменениями в структуре керамики.

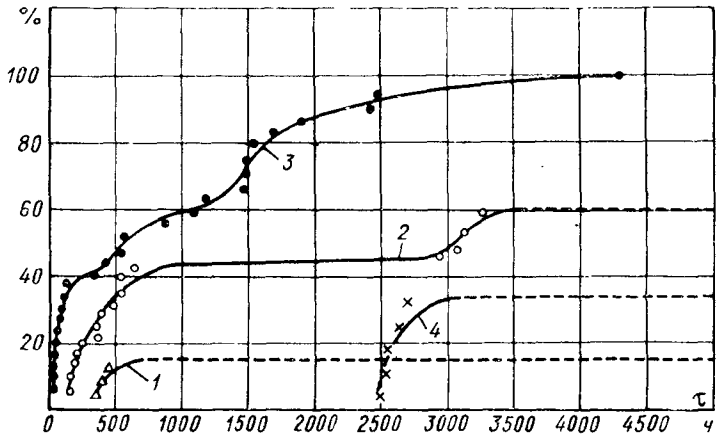


Рис. 7-3. Пробои образцов из Т-80 в зависимости от времени испытаний при постоянном напряжении
1 — $E=4$ *кв/мм* и $t=20°$ С; *2* — $E=4$ *кв/мм* и $t=100°$ С; *3* — $E=4$ *кв/мм* и $t=150°$ С; *4* — $E=2$ *кв/мм* и $t=150°$ С

Примерно то же зафиксировано и у образцов из Ш-15 [7-4]. Этот керамический материал, как видно из табл. 7-2, является одним из наиболее термостойких. Изменения $\operatorname{tg}\delta$ и ρ у дисков из этого материала при 20÷150° С за все время испытаний практически не происходило.

Зависимость числа пробоев образцов из Т-80 от времени испытаний представлена кривыми на рис. 7-3. Здесь характерны как бы «групповые» пробои за сравнительно небольшие сроки испытаний. Всего было испытано 103 образца. При $t=100°$ С и $E=2$ *кв/мм* пробои отсутствовали.

В принципе такое же изменение σ у рутиловых образцов отмечено в [7-5]. Резкие возрастания σ происходили за сравнительно небольшие сроки испытаний. В [7-5] отмечается, что рутиловая керамика до старения имеет электропроводность *p*-типа, но в процессе старения происходит изменение на проводимость *n*-типа. Концентрация доноров возрастает и соответственно увеличивается σ.

При нагревании таких образцов с состаренной изоляцией без приложения напряжения происходит значительное улучшение электрических свойств, т. е. значения $\mathrm{tg}\,\delta$ и σ снижаются [7-6 и 7-7].

В [7-7] сделан вывод о том, что в процессе старения ионы кислорода, освобождающиеся при образовании анионных вакансий, не покидают образец, а накапливаются в междоузлиях на границах кристаллической и стекловидной фазы.

Наименее надежными могут считаться изделия из Т-7500. Даже при $t=25°$ С и $E=0{,}6$ *кв/мм* образцы выходили из строя. Опыты показали, что у дисков, испытывавшихся при таком же E и 150° С, за срок 657 *ч* $\mathrm{tg}\,\delta$ увеличился вдвое (с $4{,}5\cdot10^{-3}$ до $9\cdot10^{-3}$), а ρ уменьшилось приблизительно на порядок (с $2{,}6\cdot10^{12}$ до $1\cdot10^{11}$ *ом·см*). Те же величины при 25° С за срок больше 3000 *ч* изменились мало.

О старении изоляции высоковольтного фарфора при постоянном напряжении сообщено в [7-8]. Испытывались образцы трех марок, мало различающихся по химическому составу. Процентное содержание окислов в одной из них — МГ-20-ч — следующее:

Окислы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Количество, %	57,96	36,33	0,5	0,50	0,34	3,64	0,73

Исследовались диски диаметром ~45 *мм* и толщиной 10 *мм*. Расстояние между лунками равнялось 1÷1,5 *мм*. Электроды наносились графитовой пастой с прогревом при 200° С. Через образцы пропускалось количество электричества 2÷15 *к*, после чего определялось их $E_{пр}$. Было показано, что после длительного старения образцов пробивная напряженность заметно снизилась. Для материала марки МГ-20-ч это снижение составило ~20%.

Авторы [7-8] предполагают, что старение изоляции фарфора происходит от действия объемных зарядов, образующихся при высоковольтной поляризации, а также от формирующихся дендритов и значительных градиентов концентрации ионов в черепке при электрической очистке.

7-2. Физико-химические изменения в керамике при длительном действии постоянного напряжения

После нескольких тысяч часов испытаний у многих керамических образцов при 100÷150° С в черепке между электродами образовывались слои. Они по окраске отличались от остальной керамики (рис. 7-4). При $t=380°$ С такое расслоение делалось хорошо заметным. Слои темной, темно-бурой и почти черной окраски в прианодных областях образуются у образцов из УФ-46, УФ-53 и Ш-15, а у РФ — на участках, прилегающих к катоду. Такие же слои у дисков из массы КМ-1 появляются у обоих электродов.

В окраске слоев стеатиновых образцов в виде бочонков преобладают желтые тона. Для Б-17 характерны два слоя. Один из них темно-желтый у самого анода, а второй, примыкающий к нему,— ярко-желтый. Причем, темно-желтый по времени формируется

после ярко-желтого. Толщина всех слоев при заданной температуре зависит от напряженности приложенного поля и длительности испытаний.

Кроме слоев *А*, у образцов из УФ-46 появляются еще бурые пятна *В* (рис. 7-4, *II*), не имеющие определенной формы. Возжжен-

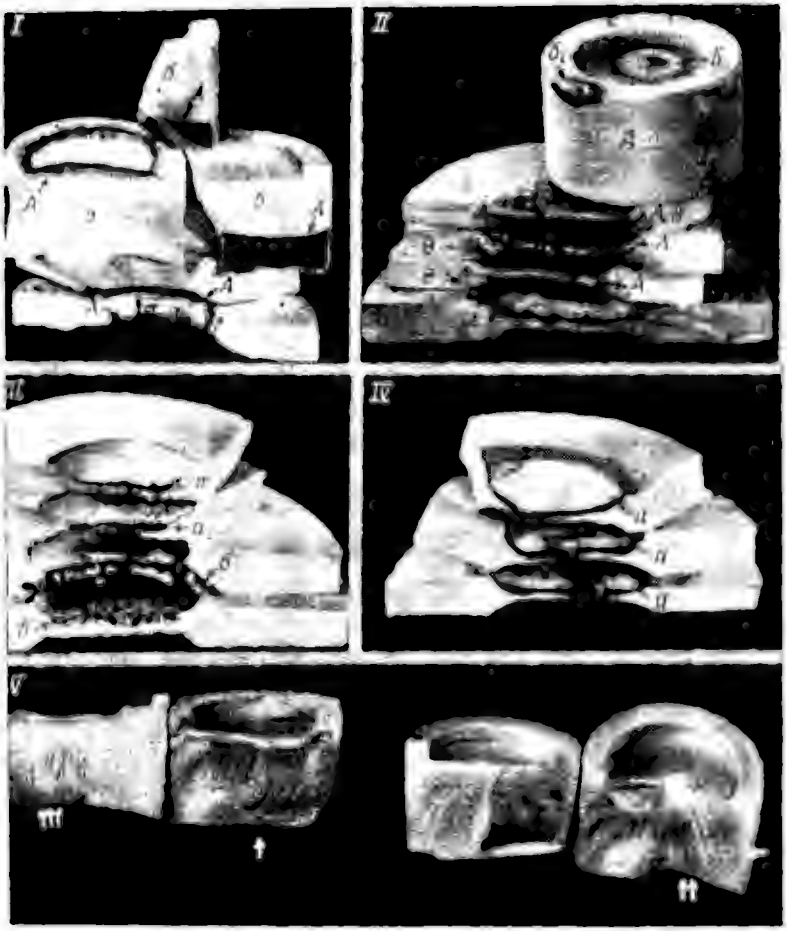


Рис. 7-4. Фотографии радиокерамических образцов, у которых в процессе длительных испытаний произошло образование слоев и продольных полос

I — Б-17; *II* — УФ-46; *III* — РФ; *IV* — Ш-15; *V* — сегнетокерамика Т-7500

ное серебро анода через некоторое время целиком уходит из выточки: часть — внутрь керамик и часть — на ее поверхность. На месте серебряного слоя выступает чёрное пятно. Несколько позже разрушается и серебряный катод, где образуются рыхлые выступы из порошкообразного вещества. Связь серебра с керамикой нару-

шается. Слой можно легко соскоблить или даже снять ногтем. Образование больших бурых пятен в черепке у обоих электродов наблюдалось и у образцов с электродами из возжженной платины. Но черные слои при этом отсутствовали.

Расслоение у образцов из РФ происходит несколько своеобразно. Черный слой от катода постепенно растет и захватывает всю область между электродами. Часто этот слой можно легко отделить от остальной керамики. Все это говорит о глубоких структурных изменениях. В некоторых случаях слои имеют резкие выступы (рис. 7-4, *III-б*).

Возжженное серебро после некоторого срока испытаний от анода сравнительно легко уходит в глубь черепка также у образцов КМ-1, СЦ-4 и Ш-15. Оно от анода перемещается и по поверхности, образуя металлические дорожки. Более подробно о поверхностной миграции серебра будет сообщено в гл. 8. Здесь можно только добавить, что чем выше температура, тем интенсивнее миграция.

Чтобы выяснить вопрос о перемещениях ионов внутри черепка при длительном действии постоянного напряжения, был произведен спектральный анализ образцов. Пробы для него брались в местах сформировавшихся слоев и там, где они еще не образовались, а для сравнения — и в нейтральных местах, далеко отстоящих от электродов [7-9].

Для опытов при более высоких температурах были изготовлены образцы бочоночной формы высотой 18÷20 *мм*. Такие образцы показаны на рис. 7-4, *II-Д* и *V*. Серебро в них вжигалось только снизу. Эта сторона обычно подключалась к аноду, а катодом служило стальное острие.

Спектральный анализ был произведен и в местах рыхлых выступов на катоде у образцов из УФ-46, испытывавшихся при $t°=380°$ С. Оказалось, что в порошкообразной массе этих выступов по сравнению с нейтральными областями керамики присутствует большое количество Na, несколько меньше Al, еще меньше Ba и очень мало Mg. Разрушение катода (рыхлые выступы) можно объяснить следующим образом. Металлические ионы при электролитическом перемещении по направлению поля скапливаются у катода и производят там определенные структурные изменения. Ионы Ag, заряженные тоже положительно, теряют связь с ионами прикатодной области и возжженное серебро отстает. Вынесенные на поверхность катода металлические ионы, и в том числе Ag^+ катода, соединяясь с кислородом воздуха и парами воды, образуют порошкообразные вещества. Темные слои, по-видимому, образуются от соединения перемещающихся ионов Ag от анода с ионами O^{--}, которые освобождаются при движении металлических ионов к катоду.

После нескольких суток испытаний бочоночных образцов из УФ-46 при $t=718°$ С и $U=4$ *кв* на поверхности *б* (рис. 7-4, *II*) около острия (катод) и у места случайного касания образца с арматурой катода $б_1$ образовались наросты ярко-синего цвета вследствие электролитического выноса ионов. Спектральный анализ показал, что в этих наростах, величиной в обычную горошину, содер-

жится сравнительно большое количество Na, Al, Ba, Si и значительно меньшее Ag. Ионы этого металла прошли через всю толщу образца 20 *мм*. Установлено также, что в наростах отсутствуют Ca, K и Ti. По-видимому, ионы этих металлов в УФ-46 закреплены более прочно.

При аналогичных опытах с образцами из РФ было установлено, что ионы Na сравнительно подвижны. Ионы Al при своем перемещении задерживаются в прикатодном слое, а ионы Ti вообще не перемещаются. Скапливающиеся у катода ионы Ag при соединении с O образуют здесь черный слой. При температуре $t=718°$ C и $U=1$ *кв* смещению подвергаются почти все металлические ионы: Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Ba, Na и K.

Пробы для спектрального анализа у образцов из Ш-15, испытывавшихся при $t=380°$ C, брались также из слоев (рис. 7-4, *IV*) *а* и *к*, где после практически отсутствовало. Установлено, что ионы Ag от анода перемещаются к катоду. Содержание Na в черном слое оказалось меньше, чем в участке *к*. Следовательно, часть ионов Na переместилась к катоду. Кальция оказалось меньше всего у анода, несколько больше в области *к* и еще больше у катода. Поэтому можно было заключить, что ионы Ca, перемещаясь от анода, скапливаются в области у противоположного электрода. Содержание Ba оказалось тоже меньше у анода, чем у катода. При перемешивании проб со спектрально чистым $CaCO_3$ в отношении 1 : 100 было выяснено, что ионы Mg почти не смещаются, а Si — совсем не смещаются. Вопрос же об ионах Al остался не выясненным. Перемешивание с $CaCO_3$ было необходимо, поскольку спектральные линии Al и Mg по интенсивности были трудно различимы.

У образцов из Б-17 при перемене полярности острия слои всегда фиксировались у анода (см. *а* и *б* на рис. 7-4, *I*). Спектральный анализ после испытания образцов бочоночного типа при $t=700°$ C и $U=4$ *кв* показал, что ионы Na и Ti перемещаются из толщи керамики к острию (катоду). Ионы Mg смещаются, но на место их приходят другие, осуществляя как бы эстафетную электропроводность. Ионы Ag тоже оказались способными проходить всю толщу керамики 20 *мм*. Малоподвижными оказались ионы Zr, а перемещение ионов Al делалось заметным только в местах наибольшей напряженности поля (у острия).

Содержание Na_2O+K_2O у образцов из Б-17 и Ш-15 равно только ~0,3%, в УФ-46 и РФ таких окислов значительно больше (соответственно 0,9 и 0,92%). Ионы же щелочных металлов в керамике, как и в стеклах, обычно закреплены слабо и должны подвергаться более интенсивному перемещению, особенно при повышенных температурах. Поскольку такого рода перемещения приводят к ускоренному старению изоляции, то повышенная термостойкость образцов из масс с малым содержанием щелочных окислов частично определяется и этим обстоятельством.

У длительно испытывавшихся образцов из массы Т-7500 цвет керамики первоначально серый изменился на неопределенный с зеленоватыми тонами. Необратимые изменения в этой керамике

можно было хорошо различить у образцов бочоночной формы высотой 18 *мм*, когда катодом служило стальное острие, прижатое к черепку, а анодом — слой из возжженного серебра. При $t=200°$ С и $U=7$ *кв* за срок ~ 1000 *ч* в черепке образовались темные с зеленоватым оттенком полосы по направлению силовых линий приложенного поля (рис. 7-4, *V*).

После испытаний у таких образцов были взяты из различных мест пробы для химического анализа. Он показал, что в процессе длительных испытаний имело место перемещение по направлению к отрицательному острию ионов Ti, Ca и Sr. Можно предполагать, что происходило также некоторое перемещение и ионов кислорода. Все это не могло не вызвать нарушения стехиометрического соотношения в окислах, т. е. избытка кислорода или недостатка металлических ионов. При таком нарушении, так же как и от примесей, электропроводность образцов должна была возрасти.

Таблица 7-3

Изменения величин ρ у образцов из Т-80 после прокаливания в водороде

Температура атмосферы водорода, °С	Длительность прокаливания, *мин*	Величина ρ после прокаливания, *ом·см*
1200	20	0,125
900	20	8,500
900	30	0,620

Длительные испытания высоковольтных конденсаторов из рутиловой керамики при постоянном напряжении и температуре 100 и 150° С показали, что, кроме значительного возрастания tgδ и σ, на прикатодных участках черепка образуются темные слои толщиной 1÷1,5 *мм*, а у некоторых образцов и темные кистевидные нити. При раскалывании конденсаторов эти новообразования делались хорошо различными. Если они вызывались нарушением стехиометрического соотношения между Ti и O при смещении ионов O^{2-}, то проводимость этих слоев и нитей должна быть более высокой по сравнению с остальной керамикой. Можно было предполагать, что именно в таких нитевидных образованиях формировались пробои конденсаторов.

Было замечено, что такое же потемнение образцов из Т-80 происходит и после прокаливания их в водороде. При этом диэлектрические свойства образцов почти полностью теряются, а значения ρ изменяются (табл. 7-3) [7-10].

Измерение ρ проводилось после охлаждения образцов до 20° С. Вес их после прокаливания несколько уменьшился, а сопротивление ρ, до прокаливания равное $(5\div 8)\cdot 10^{13}$ *ом·см*, снизилось на 13—14 порядков. Образцы с большим удельным объемным сопротивлением до прокаливания превратились в полупроводящие. Они могли быть использованы как объемные сопротивления. Величина ρ определялась длительностью пребывания образцов в атмосфере водорода при неизменной температуре или изменением температуры при постоянной длительности.

Вообще же о слоях в керамических образцах можно заметить, что их цвет, расположение по отношению к электродам, степень раз-

граничения, быстрота формирования и электропроводность, несомненно, определяются химическим составом керамики и ее структурой.

7-3. Старение изоляции радиокерамических диэлектриков при напряжении высокой частоты

При испытании образцов регистрировалось время пробоев и систематически измерялись $\operatorname{tg}\delta$ и ρ, как и при постоянном напряжении. При частоте $2 \cdot 10^5$ *гц* испытания образцов из УФ-46, Б-17,

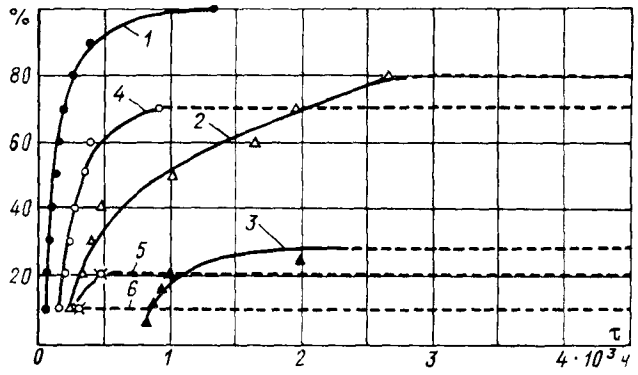


Рис. 7-5. Пробои образцов из Т-80 (кривые *1—3*) и из Т-20 (кривые *4—6*) в процессе испытаний при различных температурах и напряженностях высокочастотного поля

1 — E=3,6 *кв/мм* и t=150° С; *2* — E=3,6 *кв/мм* и t=100° С; *3* — E=1,8 *кв/мм* и t=150° С; *4* — E=2,3 *кв/мм* и t=150° С; *5* — E=2,3 *кв/мм* и t=100° С; *6* — E=2,3 *кв/мм* и t=20° С

Ш-15, РФ, Т-20, Т-80 и Т-150 продолжались 4500 *ч*, а остальных — 3000 *ч*. При этом было выяснено, что образцы часто пробиваются при напряженности поля E' и температуре t' (табл. 7-4) [7-11]. При-

Таблица 7-4

Величины E' и t', при которых керамические образцы часто пробиваются при $f = 2 \cdot 10^5$ *гц*

Материал	E', *кв/мм*	t', °С	Материал	E', *кв/мм*	t', °С
УФ-46	0,95	290	Т-80	0,31	290
РФ	0,95	290	Т-80	1,80	150
Б-17	2,40	150	Т-80	3,60	100
Б-17	3,50	100	Т-150	0,34	290
Ш-15	3,50	20—150	Т-150	0,50	200
КМ-1	1,50	200	Т-150	1,20	150
КМ-1	3,00	100	Т-150	2,20	100
Т-20	2,30	100—150	Т-7500	0,30	25—100

водимые данные получены при опытах с многими партиями образцов из каждой керамической массы. Например, из массы Т-80 испытывалось 8 партий по 10—36 шт. в каждой (151 шт.) при различных E и t. Две из них — при $t=290°$ С, но $E=0{,}31$ *кв/мм* и $E=0{,}46$ *кв/мм*.

В обоих случаях образцы часто пробивались. О количестве пробоев в зависимости от времени для двух титаносодержащих материалов можно получить представление на кривых на рис. 7-5. Эти кривые характеризуют влияние на интенсивность старения изоляции величины E при неизменной температуре, а при данной E — влияние температуры. Закономерности здесь такие же, как и при постоянном напряжении: чем меньше E при данной температуре, тем позже и реже во времени наблюдаются пробои (кривые *1—3*); то же при увеличении t, но неизменной E (кривые *4—6*).

У некоторых испытывавшихся партий при определенных E и t пробоев образцов не было или имел место только один пробой за весь срок испытаний (табл. 7-5) [7-11]. Величины E при этом для данной температуры можно считать близкими к допустимым. Если пробои не были зарегистрированы у нескольких партий, испытывавшихся при разных E и определенной t, то в табл. 7-5 указана наибольшая E, потому что при меньшей E пробои тем более должны отсутствовать. Например, диски из УФ-53 не пробивались при $t=200°$ С и $E=1{,}6\div3{,}2$ *кв/мм*. Согласно указанному правилу,

Таблица 7-5

Данные, полученные при испытании образцов на старение изоляции при высокочастотном напряжении $f=2\cdot10^5$ *гц* и различных температурах

Материал	Количество испытанных образцов шт.	t, °С	E, *кв мм*	Через какое время пробит один образец из партии, *ч*
УФ-46	16	290	0,47	—
УФ-46	15	200	0,95	—
УФ-46	25	100	2,30	1730
УФ-46	10	20	4,00	490
УФ-53	62	25—200	3,20	—
Б-17	10	200	1,00	—
РФ	16	290	0,47	
РФ	16	200	0,95	2208
РФ	20	100	1,30	—
РФ	15	20	2,50	—
Ш-15	16	100	2,20	2216
КМ-1	16	100	1,50	—
КМ-1	8	25	3,00	—
Т-20	10	150	1,20	—
Т-20	10	100	1,30	—
Т-20	10	20	2,30	149
Т-80	23	200	0,93	3208
Т-80	20	20 100	1,80	
Т-150	8	100	1,20	3747

в табл. 7-5 приводится $E=3{,}2$ *кв/мм*. По данным этой таблицы следует, что наиболее надежным радиокерамическим материалом можно считать УФ-53.

Для Т-7500 выбранная напряженность поля (0,3 *кв/мм*) оказалась завышенной. В каждой испытывавшейся партии имели место пробои. Диски из этой массы, как и при постоянном напряжении, оказались наименее надежными.

В отношении старения изоляции качество дисков из УФ-46 и РФ оказалось одинаковым. Но начальные величины $\operatorname{tg}\delta$ у них резко различались. У образцов из РФ диэлектрические потери были значительно больше ($2{,}8\cdot10^{-3}$ против $3{,}9\cdot10^{-4}$ у УФ-46). Из этого следует, что начальные значения $\operatorname{tg}\delta$ в указанных пределах не определяют срока службы деталей.

Образцы из массы КМ-1 могли длительно работать без пробоев при $t=100°$ С и $E=1{,}5$ *кв/мм*, а также при $t=25°$ С и $E=3$ *кв/мм*. Как правило, диски из этой массы не имели грубых технологических дефектов и не пробивались в самом начале испытаний.

Систематические измерения показали, что величины $\operatorname{tg}\delta$ и ρ образцов всех исследовавшихся материалов за указанные сроки изменились мало. На основании этого можно заключить, что механизмы старения изоляции при постоянном и высокочастотном напряжениях не одинаковы. Этот процесс при напряжении высокой частоты не связан с электролитическим перемещением ионов и проникновением серебра от электродов в глубь черепка, если, конечно, не учитывать его термической диффузии. Однако общие закономерности старения оказались схожими. Интенсивность его так же, как и при постоянном напряжении, тем больше, чем выше температура и приложенная напряженность поля.

При испытаниях было замечено, что у некоторых образцов в толще черепка под электродами появлялось свечение от газовых разрядов в порах. Такие образцы были расколоты и сфотографированы (рис. 7-6). Очаг свечения у образца из УФ-46 обозначен цифрой *1*. Диск еще до окончательного пробоя был вынут из термостата после 700 *ч* испытаний при $t=150°$ С и $E_{макс}=2{,}3$ *кв/мм*. Частичный пробой изоляции *2* под серебряным слоем электрода можно видеть и в черепке другого образца из того же керамического материала. Опыты показали, что наиболее опасными в отношении выделения тепла являются газовые поры сравнительно крупных размеров (десятые доли *мм* и больше).

Из фото *1* видно, что вначале пробилась одна стенка между электродом и порой. Несомненно, что через какое-то время пробилась бы и другая. Обычно узкие каналы и соединенные с ними поры имеют темную или даже черную окраску. Последнее происходит от распыления серебра электродов и возможно от восстановления атомов металлов составляющих окислов в процессе ионной бомбардировки.

Цифрами *3* и *4* на рис. 7-6 отмечены места частичных и полных пробоев образцов из Б-17, испытывавшихся при $t=150°$ С. У этих

дисков тоже было замечено свечение. Один из них после срока испытаний 1000 *ч* при $E_{макс}=2{,}4$ *кв/мм* был вынут из термостата до пробоя (см. 3), а второй оставлен. Через несколько десятков часов он был пробит (см. *4*).

Из фотографии видно, что под серебряным слоем было много очагов разрядов. Возможно, что на поверхности керамики были углубления и их накрыли серебряной пастой. 16 дисков из стеатита Б-17, испытывавшихся при $t=290°$ С и $E_{макс}=1$ *кв/мм*, за весь срок испытаний 4500 *ч* не имели ни одного пробоя.

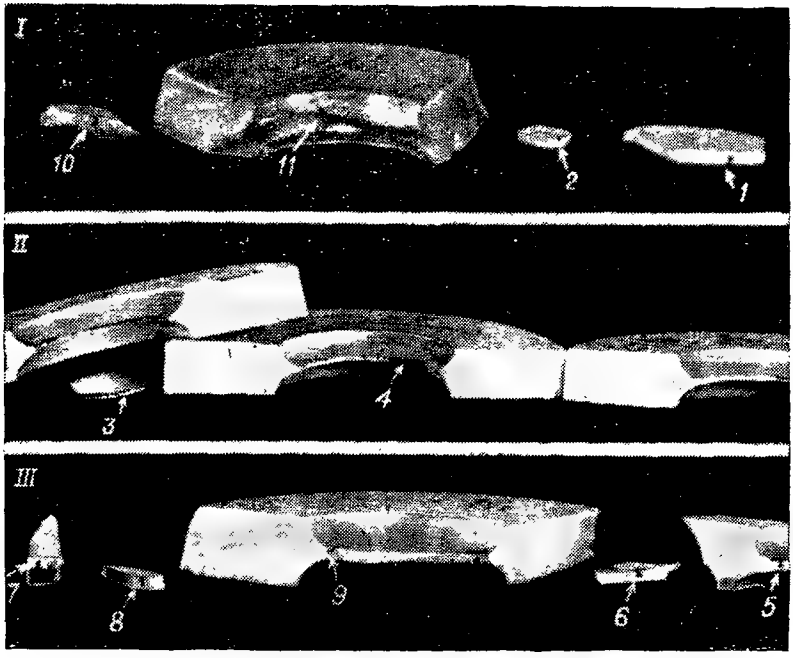


Рис. 7-6. Фотографии частично пробитых образцов при длительном действии напряжения высокой частоты

Частичные пробои были обнаружены и у образцов из шпинели (места пробоев обозначены цифрами 5—9). У двух образцов хорошо различались крупные поры примерно в середине междуэлектродного промежутка. С течением времени от пор к одному из электродов ионной бомбардировкой были пробиты узкие каналы. Из этого можно сделать вывод о возможной возгонке атомов керамического материала. Такие же частичные пробои, хотя и очень редко, наблюдались и у образцов из Т-80 (см. *10* и *11*).

Известно, что из Т-80 можно с одинаковым успехом изготовлять прессованные и литые детали. Опыты показали, что надежность их в отношении старения изоляции при напряжении высокой частоты практически одинакова.

Образцы из масс Т-80 и Т-150, как правило, выходили из строя от раскалывания, вследствие неравномерного разогревания в небольших объемах с ослабленной изоляцией. Узкие каналы в местах пробоя, характерные для не тикондовой керамики, у Т-80 и Т-150 в большинстве случаев отсутствовали. Обычно в одном каком-либо месте расколовшегося образца резко выделялась темная полоска шириной 3—4 *мм*. По-видимому, в этом месте с ослабленной изоляцией выделялось больше тепла, чем рассеивалось. Возможно, конечно, что причиной локального перегрева явилось случайное скопление мелких закрытых пор.

На основании опытных данных, характеризующих старение изоляции, и с учетом возможных дефектов при изготовлении деталей в табл. 7-6 приводятся ориентировочные величины допустимых напряженностей высокочастотного поля ($2 \cdot 10^5$ *гц*), при которых образцы с площадью ~ 5 *см*^{2} могут работать несколько тысяч часов без пробоев. При более высоких частотах надежность образцов, по-видимому, будет уменьшаться.

Таблица 7-6

Допустимые напряженности $E_{макс}$ (*кв мм*) высокочастотного поля ($2 \cdot 10^5$ *гц*) для керамических образцов при различной температуре

Материал	Температура, °С				
	20	100	150	200	290
УФ-46	2,0	1,5	1,2	0,6	0,25
УФ-53	3,5	3,0	2,5	1,5	0,75
Б-17	2,0	1,5	1,2	0,8	0,6
Ш-15	1,8	1,2	1,0	0,8	0,6
КМ-1	2,0	1,2	1,0	0,5	0,2
РФ	2,0	1,2	1,0	0,6	0,2
Т-20	0,9	0,6	0,3	-	-
Т-80	0,7	0,5	0,2	—	—
Т-150	0,7	0,4	0,2	—	—

7-4. Влияние металла электродов на интенсивность старения изоляции при постоянном напряжении

Для более подробного ознакомления с влиянием металла электродов на старение изоляции проводились опыты с образцами из различных радиокерамических материалов.

Для такого рода опытов была выбрана платина. Паста из этого металла наносилась на керамику кисточкой и трижды вжигалась при 900° С. Опытная партия таких образцов из Т=7500 в количестве 10 шт. испытывалась при $t=150°$ С и $E=0{,}6$ *кв/мм* (постоянное напряжение). За срок 1556 *ч* испытаний не наблюдалось ни одного пробоя. Видимых на глаз изменений в рабочей части черепка не было. Для сравнения при таких же условиях испытыва-

лась партия дисков с электродами из возжженного серебра (§ 7-1). За время 1200 *ч* все испытывавшиеся образцы (10 шт.) были пробиты.

Образцы из КМ-1 и СЦ-4 с серебряными электродами, изоляция которых при постоянном напряжении подвергалась интенсивному старению (см. § 7-1), испытывались с платиновыми электродами при 390 –400° С: диски из КМ-1 при $E=1{,}2$ *кв/мм*, а из СЦ-4 при $E=1{,}6$ *кв/мм*. Перед опытами все образцы проверялись на качество спекаемости измерением tg δ до и после кипячения в дистиллированной воде. У образцов без открытой пористости tg δ при этом изменяется очень мало. Все диски предварительно были испытаны кратковременным приложением постоянного напряжения ($E=20$ *кв/мм*) [7-12].

Кроме образцов с платиновыми электродами, при одинаковых условиях испытывались партии дисков с электродами из алюминиевой фольги, плотно прижатой к выемке с закругленными краями. У некоторых образцов электроды наносились из различных металлов, например один из платины, а второй из фольги или возжженного серебра. Испытывались для сравнения и такие диски, у которых оба электрода были серебряные.

Серебряные электроды в одном случае подключались к аноду, а электроды из Pt, Al или Ag — к катоду. В другом же случае одинаковая партия и с такими же электродами подключалась наоборот: серебряными электродами к катоду, а Pt и Al к аноду. Таким образом, после длительных испытаний можно было выявить эффект старения от проникновения металла в глубь керамики. Данные, полученные при этих испытаниях, собраны в табл. 7-7.

При подключении серебряных электродов к положительному потенциалу вся партия образцов из КМ-1 (7 шт.) с электродами

Таблица 7-7

Влияние металла электродов керамических образцов на старение изоляции при температуре 390—400 °С

Материал КМ-1				Материал СЦ-4			
Анод	Катод	Количество образцов, шт.	Через какой срок образцы пробились, *ч*	Анод	Катод	Количество образцов, шт.	Через какой срок образцы пробились, *ч*
Ag	Ag	3	3, 84, 117	Ag	Ag	2	45, 56
Ag	Pt	3	82, 146, 380	Ag	Pt	5	2, 12, 148
Ag	Al	1	62	Ag	Al	2	120, 151
Pt	Ag	3		Pt	Ag	3	
Pt	Pt	2	За 707 *ч* пробоев образцов не было	Pt	Pt	3	За 707 *ч* пробоев образцов не было
Pt	Al	3		Pt	Al	3	
Al	Ag	2		Al	Ag	3	
Al	Pt	2		Al	Pt	2	

из AgAg, AgPt и AgAl пробилась за время 3÷380 *ч*. Совсем другой результат получился, когда к положительному потенциалу были подключены электроды из Pt и Al. За срок 707 *ч* не было ни одного пробоя.

Примерно то же получилось и с образцами из СЦ-4. Семь дисков из 9 с серебряными электродами, также подключенными к положительному потенциалу, вне зависимости от металла второго электрода приблизительно за 151 *ч* вышли из строя. Два таких образца за срок 707 *ч* еще не пробились, но потемнение черепка между электродами распространилось на всю толщу междуэлектродного пространства. Создавалось впечатление, что они были бы пробиты в ближайшие несколько десятков часов. В партии же из 14 шт. с электродами из Pt и Al, подключенными к положительному потенциалу, за срок 707 *ч* пробоев не было.

Таким образом, можно считать установленным, что значительная доля старения изоляции и ухудшение ее электрических свойств у некоторых керамических диэлектриков происходит за счет проникновения серебра в толщу керамики.

На основании результатов этих испытаний можно сделать заключение, что серебро по сравнению, например, с платиной имеет повышенную способность внедрения в некоторые сорта керамики. Механизм закрепления атомов или ионов серебра при вжигании, по-видимому, тоже существенно отличается от механизма закрепления платины. Для улучшения качества изделий и долговечности их в эксплуатации в особых случаях целесообразно заменять серебро платиной. У деталей, предназначенных для работы при постоянном напряжении, можно платинировать только один электрод (анод).

Темные слои в области между электродами образовались только у тех образцов, у которых электродами служило серебряное покрытие. При положительном потенциале на электродах из Pt и Al слои тоже образовывались, но не темные. У образцов из КМ-1 при положительном потенциале на электродах из Al можно было различать два слоя. Один из них узкий, бурый, а второй более широкий с зеленоватым оттенком. Это лишний раз свидетельствовало о том, что необратимые изменения происходят как от проникновения металла электродов в керамику, так и от электролитического перемещения ионов составляющих ее окислов.

Спектральный анализ показал, что платина в керамику при 400° С не проникает. Серебро у образцов с положительными электродами из Ag целиком уходило с поверхности электродов внутрь керамики, чего не наблюдалось, когда серебряный электрод подключался к отрицательному потенциалу, если не считать ослабления связей серебра с керамикой.

Многочисленные опыты по старению изоляции с образцами из различных керамических материалов и электродами из возжженного серебра показали, что интенсивность перемещения этого металла определяется химическим составом керамики и ее структурой, а также зависит от напряженности поля и температуры.

В связи с изложенным можно упомянуть и о других ионах, способных так же легко проникать в те или иные твердые диэлектрики, как и серебро в керамику. По данным [7-13], атомы меди, например, внедряются в решетку KCl и не производят там заметных изменений. Индий сравнительно легко диффундирует, например, в кварц, слюду, стекло, бетон, мрамор, гранит и др. [7-14].

Опыты, проведенные автором, показали, что при длительном соприкосновении керамики Т-80 с разбавленной соляной кислотой HCl и раствором $CuSO_4$ ионы Cl и SO_4 проникают в черепок и разрушают его структуру. Но те же ионы Cl из раствора NaCl и KCl по отношению к этой же керамике нейтральны. Такое явление объяснено различием в проникающей способности ионов H^+, Cu^{++}, Na^+ и K^+. Ионы H^+ и Cu^{++} сравнительно легко проникая в черепок Т-80, создают объемные положительные заряды, которые и способствуют проникновению Cl^- и SO_4^{--}. О разрушении кристаллических ячеек Т-80 можно было получить представление по микрофотографиям, снятым со шлифов отколотых кусков керамики до и после длительного соприкосновения ее с указанными растворами. А о проникновении ионов Cl^- и Cu^{++} показали химический и спектральный анализы. Данные по старению изоляции радиокерамических диэлектриков приводятся в [7-15].

Можно отметить, что у некоторых керамических материалов (алюмосиликатные и стеатитовые) при контакте с легкоплавкими металлическими расплавами (олово, свинец, кадмий, висмут) снижается и механическая прочность. При смачивании и адсорбции происходит понижение свободной поверхности энергии [7-16].

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ И МИГРАЦИЯ ПО ИХ ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

8-1. Диффузия серебра и алюминия в некоторые спеченные окислы

Металлизация керамики, кроме нанесения электродов, используется для спаивания с металлом непосредственно или через гибкие мембраны. Металлизуют и специальные пластинки или плато для получения проводящих соединений. Во всех этих случаях приходится иметь дело с диффузией металла в твердые диэлектрики.

Диффузия в кристаллических веществах осуществляется в основном по незанятым узлам решетки (вакансиям) и междоузлиям. В поликристаллических же телах, кроме объемной, следует различать диффузию по границам зерен и поверхностную. Если же вещество содержит кроме кристаллической, еще и стекловидную фазу, то необходимо принимать в расчет и диффузию по стекловидным прослойкам. Доля диффузии по границам зерен в сум-

марном диффузионном процессе при повышенных температурах очень мала, но возрастает и делается преобладающей при более низких температурах.

Опыты показали, что в твердых веществах диффузия протекает с большей скоростью по направлению к веществу, у которого атомные расстояния больше.

О количественной стороне процесса можно получить представление из значений коэффициента диффузии D, который определяет количество металла, способного переместиться в вещество диффузионным механизмом за 1 *сек* через площадку 1 $см^2$, расположенную перпендикулярно градиенту концентрации. Существует три основных метода определения коэффициента диффузии D: метод снятия слоев [8-1]; абсорбционный [8-2] и продольного среза [8-3].

Для определения коэффициента диффузии серебра в некоторые спеченные окислы, входящие в состав многих радиокерамических материалов, был использован абсорбционный метод с применением изотопа Ag^{110}. Этот метод позволяет манипулировать с относительно небольшими интенсивностями излучения.

Изделия из керамики имеют значительное количество пор. При нанесении слоев Ag из растворов или пастой радиоактивные атомы будут проникать в эти поры. Если с поверхности образцов снимать тонкие слои, то и тогда эти атомы могут остаться в порах при толщинах снимаемых слоев, меньших глубины пор.

Радиоактивный изотоп Ag^{110}, как известно, испускает γ- и β-лучи. Первые очень слабо, а вторые сильно поглощаются веществом. Поэтому определение D производилось по β-компоненте, а γ-излучение использовалось для контроля за возможным испарением серебра с поверхности во время диффузионного прогрева.

Для подсчета D по данному методу требуется знать величину коэффициента поглощения β-излучения исследуемым керамическим материалом. Следует заметить, что β-излучение Ag^{110} в энергетическом отношении неоднородно. Основная часть его имеет энергию 0,088 *Мэв* (60%). Энергия второй составляющей равна 0,53 *Мэв* (34%), третьей — 2,12 *Мэв* (3%) и четвертой — 2,86 *Мэв* (3%). Это обстоятельство создает определенные трудности в отношении подсчета D.

Поскольку коэффициент поглощения β-лучей зависит от их энергии [8-4], то он должен быть неодинаков для различных толщин исследуемых материалов.

Абсорбционный метод не дает возможности одновременно и однозначно определить коэффициент поглощения и глубину проникновения атомов Ag^{110} без разрушения образцов. Однако опыты показали, что при $t<700°$ С и небольшом времени диффузионного прогрева глубина проникновения серебра в толщу диэлектрика не превышает нескольких десятков микрон. Следовательно, для подсчета D величина коэффициента поглощения β-лучей должна быть определена при толщинах исследуемых образцов такого же порядка.

Обычно μ — коэффициент поглощения излучения, проходящего через слой толщиной l, определяется формулой:

$$\mu = \frac{1}{l} \ln \frac{N_0}{N},$$

где N_0 — интенсивность β-излучения до диффузионного прогрева; N — то же, но после него; l — толщина образца. Коэффициент же диффузии серебра D по абсорбционному методу определяется из известного выражения:

$$\frac{N}{N_0} = e^{\mu^2 D\tau}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\mu^2 D\tau}} e^{-z^2} dz\right).$$

Условием применимости этой формулы является весьма малая начальная толщина радиоактивного слоя на образце. При опытах она, по ориентировочным подсчетам, не превышала нескольких десятков монослоев.

Значение интеграла Гаусса можно вычислить по таблицам для нескольких произвольных значений $\sqrt{\mu^2 D\tau} = A$. По графику зависимости

$$\frac{N}{N_0} = f\left(\sqrt{\mu^2 D\tau}\right),$$

при известных N и N_0 легко определить A. Зная же время τ и μ, можно подсчитать и D. Для данной температуры $D = A^2/(\mu^2\tau)$.

Применимость такого метода доказана опытами по диффузии Fe^{59} в образцы из Al_2O_3 и TiO_2 путем сравнения данных, полученных абсорбционным методом и методом снятия слоев [8-5].

Изготовить очень тонкие диски из спеченных окислов для определения μ практически оказалось невозможным. Только из кварцевого стекла (SiO_2) была раздута колба и получены очень тонкие образцы. Поэтому были изготовлены диски с различными толщинами (минимальная $l = 0{,}1$ *мм*) и определена зависимость $\mu = f(l)$. Из нее путем экстраполирования на малые значения l можно было определить и те значения μ, которые должны соответствовать реальным условиям опыта. Полученные данные для некоторых окислов приведены в табл. 8-1 [8-6].

Из-за большой пористости образцов из $ZrO_2 + 5\%$ CaO значения μ при толщинах меньше 0,15 *мм* снижаются. Столь тонкие образцы из этого материала в какой-то степени похожи на решето. Без добавки 5% CaO окись циркония при доступных температурах не спекалась. Из этой окиси были приготовлены образцы, спеченные при различных температурах в диапазоне 1520÷1900° С. Испытывались также две партии дисков из технически чистой марки «ч» и из специально очищенной двуокиси титана. Кроме перечисленных в табл. 8-1, исследовались еще партия образцов из NiO, ZnO и SiO_2, а также из титаната бария ($BaTiO_3$) [8-7]. Все образцы были приготовлены методом прессования и обожжены при оптимальных для каждого материала температурах (кроме $ZrO_2 + 5\%$ CaO).

Радиоактивное серебро наносилось на образцы из раствора $Ag^{110}NO_3$ или пастой из смеси $Ag^{110}CO_3$ и скипидаро-канифольного компаунда.

При помощи счетчика Гейгера — Мюллера с одной шлифованной стороны образцов измерялась интенсивность отдельно β- и γ-излучений до и после различных сроков диффузионного прогрева при заданной температуре.

Контроль за испарением серебра, как замечалось, осуществлялся измерением интенсивности γ-составляющей излучения Ag^{110}. При отсутствии сублимации эта интенсивность оставалась неизменной, если не считать убыли от распада во время диффузионного прогрева.

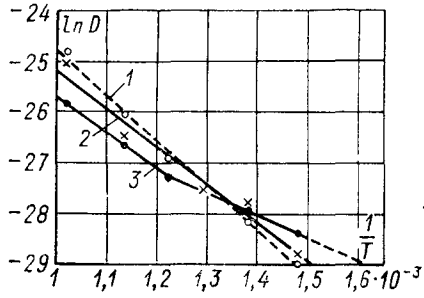


Рис. 8-1. Кривые зависимости $\ln D = f(1/T)$ для окислов и $BaTiO_3$
1 — ZnO; *2* — NiO; *3* — $BaTiO_3$

В табл. 8-2 приводятся значения коэффициентов диффузии D для различных температур.

Зависимость $\ln D = f(1/T)$ для ZnO, NiO и $BaTiO_3$ представлена графически на рис. 8-1, откуда видно, что для ZnO и NiO эта зависимость может быть выражена прямыми линиями, а для $BaTiO_3$ — ломаной. Значения энергии активации при диффузионном процессе, подсчитанные по наклону прямых рис. 8,1, для $BaTiO_3$ равны 16,6 и 7,2 *ккал/моль*. Те же значения других окислов приводятся в табл. 8-3 [8-7].

О диффузии ионов Al в поликристаллические образцы из Al_2O_3 сообщено в [8-8]. При опытах использовался радиоактивный изотоп Al^{26} со временем полураспада примерно 10^6 лет. Поликристаллические образцы приготовлялись прессованием порошка из окиси

Таблица 8-1

Значения коэффициента μ при различных толщинах образцов

Толщина образцов, *мм*	Значения μ для $ZrO_2 + 5\%$ CaO (спечены при 1900° С), *см*$^{-1}$	Толщина образцов, *мм*	Значения μ для TiO_2 (спечены при 1600 °С) *см*$^{-1}$	Толщина образцов, *мм*	Значения μ для Al_2O_3 (спечены при 1700 °С) *см*$^{-1}$
0,1	75,0	0,14	87,0	0,20	60,0
0,15	95,0	0,29	63,0	0,26	51,0
0,18	113,0	0,34	60,0	0,28	44,0
0,22	109,0	0,46	50,0	0,35	42,0
0,28	85,0	0,63	39,0	0,40	40,0
0,40	70,0	0,70	36,0	0,55	35,0
0,53	45,0	—	—	0,70	31,0
0,80	38,0	—	—	0,80	28,0

Таблица 8-2

Значения коэффициентов диффузии D ($см^2/сек$) серебра в спеченные окислы, кварцевое стекло и $BaTiO_3$

Образцы	Температура, ° С						Температура спекания образцов, ° С
	400	450	500	550	600	700	
NiO	$3 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-12}$	—	$2{,}8 \cdot 10^{-12}$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	1350
ZnO	$2 \cdot 10^{-13}$	$6{,}4 \cdot 10^{-13}$	—	$1{,}9 \cdot 10^{-12}$	$3{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$	1000
Al_2O_3 (поликристалл)	$7{,}4 \cdot 10^{-13}$	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$	$5{,}4 \cdot 10^{-11}$	$9{,}2 \cdot 10^{-11}$	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$*	$6{,}8 \cdot 10^{-10}$	1700
TiO_2 (ч)	$1{,}05 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	1600
TiO_2 (спецочистка)	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	1600
SiO_2, (кварцевое стекло)	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	—	$3 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	—
$ZrO_2 + 5\%$ CaO	—	—	$1{,}37 \cdot 10^{-11}$	—	—	$1 \cdot 10^{-9}$	1520
То же	$5{,}5 \cdot 10^{-13}$	—	$1 \cdot 10^{-11}$	$5{,}8 \cdot 10^{-11}$	$1{,}9 \cdot 10^{-10}$	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$	1700
» »	—	—	$4 \cdot 10^{-11}$	—	—	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	1800
» »	—	—	$8 \cdot 10^{-11}$	—	—	$7 \cdot 10^{-10}$	1900
$BaTiO_3$	$4{,}7 \cdot 10^{-13}$	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$	—	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	1400

Балыгин

* При температуре 650° С

Таблица 8-3

Значения энергии активации процесса диффузии в окислы

Окислы	Энергия активации, *ккал моль*	Окислы	Энергия активации, *ккал моль*
NiO	14,8	TiO_2 (специальная очистка)	24,6
ZnO	19,0	SiO_2	24,6
Al_2O_3	18,4	ZrO_2 5% CaO (спечен при 1520° C)	~32,0
TiO_2 (ч)	22,0	ZrO_2 + 5% CaO (спечен при 1900° C)	~16,0

алюминия и обжигались при 1900° C в течение 5 *ч*. В порошке содержалось не больше 0,01% примесей Mg, Ca, Fe, Mn и Si. Диффузионному прогреву подвергались два сложенных вместе диска. Один из них был обогащен Al^{26}. Было установлено, что коэффициент диффузии алюминия в поликристаллические образцы из Al_2O_3 для температурного диапазона 1670÷1905° C может быть определен из эмпирической формулы:

$$D = 28 \exp\{-[(114\,000 + 15\,000)/(RT)]\}, \; см^2/сек.$$

8-2. Диффузия серебра и кислорода в некоторые твердые диэлектрики

Определение коэффициентов диффузии в образцы из керамики корундовой УФ-46, рутиловой Т-80 и типа перовскита Т-150 производилось тоже по абсорбционному методу [8-9]. Опыты проводились с прессованными и обожженными при оптимальных температурах дисками диаметром ~30 *мм* и толщиной 4 *мм*. Слой радиоактивного серебра наносился по кругу диаметром 12 *мм*. Толщина этого слоя не превышала 0,1 *мкм*.

Таблица 8-4

Коэффициент диффузии D ($см^2/сек$) керамических материалов

Температура диффузионного прогрева, ° C	УФ-46	Т-80	Т-150
400	$4{,}5 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$
450	$9 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	—
500	—	—	$6{,}7 \cdot 10^{-13}$
550	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$8{,}5 \cdot 10^{-12}$	—
600	$8{,}4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$
650	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-11}$	—
700	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	$5{,}5 \cdot 10^{-11}$	$1{,}3 \cdot 10^{-11}$

Предварительные опыты показали, что при температуре диффузионного прогрева 700° С глубина проникновения серебра в диски за несколько десятков часов равнялась 20÷40 *мкм*. Приготовить керамические диски такой толщины из перечисленных выше радиокерамических материалов, как отмечалось в § 8-1, было невозможно. Поэтому также были приготовлены образцы с различной толщиной (наименьшая $l \approx 0{,}1$ *мм*) и коэффициент поглощения β-излучения был тоже определен экстраполяцией на малые толщины из зависимости $\mu = f(l)$.

Чтобы уменьшить испарение серебра с поверхности, хорошо пришлифованные образцы складывались активными сторонами и в таком положении подвергались диффузионному прогреву. При этом подбирались образцы с одинаковыми активностями. Измерения интенсивности γ-излучения показали, что при таком способе прогрева испарение серебра с поверхности очень мало даже при 700° С за время в несколько десятков часов.

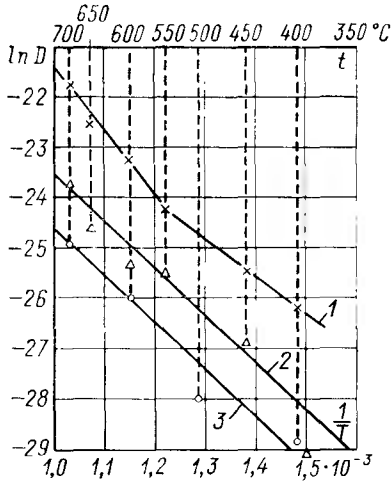


Рис. 8-2. Зависимость коэффициента диффузии от абсолютной температуры для керамических образцов

1 – УФ 46, *2* – Т 80; *3* – Т 150

Значения коэффициентов диффузии серебра для перечисленных выше радиокерамических материалов при различных температурах приведены в табл. 8-4. Данные о химическом составе этих материалов приводились в гл. 1. Точность измерений не превышала 30%.

На рис. 8-2 приведены кривые зависимости $\ln D = f(1/T)$. Они построены по данным табл. 8-4. Обращает на себя внимание линия *1* с изломом при 550° С для УФ. Из литературы известно, что подобного рода изломы свидетельствуют об изменении механизма диффузии. Такая ситуация может возникнуть, например, в том случае, если преимущественное перемещение диффундирующих атомов по граням кристаллических ячеек сменяется внедрением в их объем. Причем энергия активации диффузии при движении атомов по граням меньше, чем сквозь объем ячеек.

По прямой *1* с изломом (рис. 8-2) энергия активации процесса диффузии для температурного диапазона 400÷550° С меньше, чем для температур 550 : 700° С. Поэтому можно предполагать, что при температурах 400÷550° С диффузия серебра в основном осуществляется по граням кристаллических зерен. При больших же температурах преобладает внедрение серебра через их объем.

Для рутиловых образцов Т 80 (кривая *2*) и керамики типа перовскита Т-150 (кривая *3*) зависимость $\ln D = f(1/T)$ может быть представлена прямыми, хотя и со значительным разбросом экспериментальных точек. Энергия активации процесса диффузии у этих керамических материалов равна ~18,7 *калл/моль*.

Коэффициенты диффузии серебра в образцы из ситаллов (см. § 2-3) определялись методом снятия слоев. Опыты проводились как со стекловидными, так и с закристаллизованными образцами. Кристаллизация происходила после прогревания ситалла при *t* 800° С в течение 30 *мин*. Перед прогревом образцы 10 *мин* были подвергнуты действию ультрафиолетовых лучей от кварцевой лампы.

Диффузионный прогрев при 350 и 450° С длился 90—170 *ч*. Энергия активации процесса диффузии вычислялась по формуле

$$Q = \frac{A \ln \frac{D_1}{D_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}},$$

где $A = 1{,}98$.

Из табл. 8-5 видно, что в закристаллизованные образцы механизмом термодиффузии проникает значительно меньше серебра. Наибольшее значение D при $t=350°$ С отмечено у незакристаллизованных образцов № 2. Добавка золота, видимо, вызывала некоторое разрыхление в структурной сетке. После же кристаллизации при той же температуре наибольшее значение D оказалось у образцов № 3. При кристаллизации у некоторых ситаллов возможно происходило локальное разрыхление структурной сетки или в кристаллической фазе образовывались микрополости, в которые могли проникать атомы серебра.

О значительных изменениях в структуре образцов после кристаллизации свидетельствуют величины энергии активации процесса диффузии (табл. 8-5). У образцов № 2 эта энергия возросла больше чем в 7 раз, а у № 3, наоборот, уменьшилась в 2,5 раза.

Вообще же механизмом термодиффузии в образцы из ситаллов даже при столь невысоких температурах внедряется значительное количество серебра. Наиболее вероятно, что внедрение происходит в полости, образованные SiO_2.

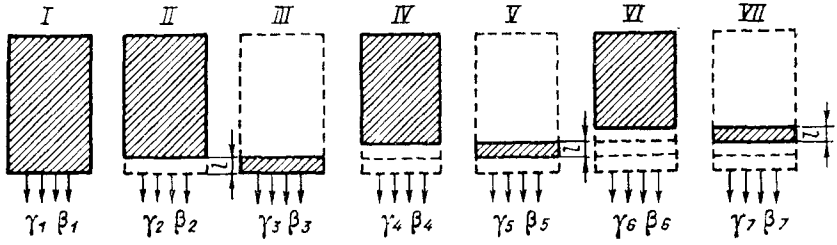


Рис. 8-3. Схема для определения коэффициента поглощения β-компоненты излучения Ag^{110}

В отдельных случаях коэффициент β-излучения требуется определять у очень тонких образцов, изготовить которые или очень трудно, или невозможно из-за их хрупкости. В таких случаях может быть применен метод снятия слоев [8-7].

Предположим, что после диффузионного прогрева интенсивности излучения изотопа, испускающего γ и β-лучи, были равны γ_1 и β_1 (рис. 8-3, *I*), а после снятия первого слоя толщиной l интенсивности стали γ_2 и β_2 (рис. 8-3, *II*). Интенсивность излучения снятого слоя обозначим γ_3 и β_3 (рис. 8-3, *III*). После снятия второго слоя, тоже толщиной l, эти интенсивности обозначим γ_4 и β_4 (рис. 8-3, *IV*) и т. д.

Таблица 8-5

Значения коэффициентов диффузии D ($см^2/сек$) серебра в ситаллы и энергия активации этого процесса для незакристаллизованных (в числителе) и закристаллизованных (в знаменателе) образцов при различных температурах

Ситалл	Температура, ° С		Энергия активации, *ккал/моль*
	350	450	
№ 1 с добавкой 0,02% Ag	$\frac{2{,}8\cdot10^{-11}}{1{,}3\cdot10^{-12}}$	$\frac{1{,}1\cdot10^{-10}}{8{,}4\cdot10^{-11}}$	$\frac{12{,}5}{37{,}0}$
№ 2 с добавкой 0,005% Au	$\frac{8{,}7\cdot10^{-11}}{4{,}2\cdot10^{-12}}$	$\frac{1{,}3\cdot10^{-10}}{3{,}6\cdot10^{-11}}$	$\frac{3{,}7}{27{,}0}$
№ 3 с добавкой 0,27% Ag	$\frac{7{,}4\cdot10^{-11}}{2{,}8\cdot10^{-11}}$	$\frac{2{,}0\cdot10^{-10}}{4{,}4\cdot10^{-11}}$	$\frac{10{,}0}{4{,}0}$

Интенсивность $\beta_1 = k\beta_2 + \beta_3$.

Коэффициент k должен учитывать поглощение β_2, при прохождении через снятый слой вещества толщиной l очевидно, что $k = e^{-\mu l}$. Поэтому можно написать

$$\beta_1 = \beta_2 e^{-\mu l} + \beta_3. \tag{8-1}$$

То же и для рис. 8-3, *II* и *III* после снятия второго слоя толщиной l:

$$\beta_2 = \beta_4 e^{-\mu l} + \beta_5. \tag{8-2}$$

При этом можно считать, что значения коэффициента поглощения μ у двух соседних слоев малой толщины одинакова.

Непосредственно можно измерить интенсивность только β_1, β_2 и β_4. В уравнениях же (8-1) и (8-2) остаются три неизвестных: β_3, β_5 и μ. Недостающие уравнения можно найти из пропорциональности излучений

$$\beta_3 = A\gamma_3 \quad \text{и} \quad \beta_5 = A\gamma_5. \tag{8-3}$$

Эти равенства были бы справедливы при распределении концентрации c, внедрившихся на глубину x радиоактивных атомов по прямолинейному закону. Действительное же распределение, как известно, несколько отличается от него:

$$c = \frac{c_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi Dt}}.$$

Поскольку, однако, сравнивается концентрация в двух соседних слоях небольшой толщины, то с большим приближением можно считать концентрацию у них убывающей по прямолинейному закону.

Из (8-3) получим

$$\beta_3 = \frac{\gamma_3}{\gamma_5}\beta_5. \tag{8-4}$$

После замены в (8-1) β_3 из (8-4), умножения обеих частей (8-2) на γ_3/γ_5, вычитания первого уравнения из второго для μ можно написать

$$\mu = \frac{1}{l}\ln\frac{\beta_4\gamma_3 - \beta_2\gamma_5}{\beta_2\gamma_3 - \beta_1\gamma_5}.$$

При срезах малой толщины $\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_3$ и $\gamma_2 - \gamma_4 = \gamma_5$. Такие же рассуждения можно распространить и на третий срез (рис. 8-3, *VI* и *VII*).

Данные о диффузии ионов кислорода в монокристаллический диэлектрик $SrTiO_3$ приводятся в [8-10]. Опыты проводились в атмосфере кислорода, обогащенной радиоактивным изотопом O^{18}. Давление газа изменялось в пределах 15÷570 *мм* рт. ст. Монокристаллы предварительно прогревались при $t = 1200°$ С в течение 2 *ч*, чтобы предотвратить растрескивание их в ходе приготовления опытных образцов (пластины и шарики). Приготовленные образцы делились на две группы. Одна из них дополнительно прокаливалась при $t = 1800°$ С в течение 6 *ч* для частичного снятия дислокаций. По микрофотографиям, снятым с образцов после протравливания в $10H_2O - 10HNO_3 - 5HF$, подсчитывалась плотность дислокаций на поверхностях пластин (пирамидальные фигурки). У дополнительно прогретых образцов эта плотность равнялась $\sim 6{,}6 \cdot 10^5$ *см*$^{-2}$, а у непрогретых $\sim 1{,}4 \cdot 10^6$ *см*$^{-2}$.

Опыты показали, что интенсивность диффузии ионов кислорода в дополнительно прогретые кристаллы не зависит от давления этого газа в указанных выше пределах. При температурах ниже 1200° С интенсивность диффузии оказалась зависящей от предварительной тепловой обработки $SrTO_3$ и от плотности дислокаций. В температурном диапазоне 825÷1200° С при плотности дислокаций $\sim 1{,}4 \cdot 10^6$ *см*$^{-2}$ для коэффициента диффузии получено следующее эмпирическое выражение

$$D = 1{,}6 \cdot 10^{-7} \exp\left(-15{,}5 \pm \frac{2{,}0\ \text{ккал}}{RT}\right),\ \text{см}^2/\text{сек}.$$

При плотности же дислокаций $\sim 6{,}6 \cdot 10^5$ *см*$^{-2}$ в температурном диапазоне 850 ÷ 1525° С этот коэффициент может быть определен по формуле

$$D = 1{,}2 \cdot 10^{-5} \exp\left(-29{,}3 \pm \frac{3{,}0 \text{ ккал}}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

8-3. Ползучесть серебра и некоторых других металлов по поверхности диэлектриков

С такого рода явлением впервые познакомились американцы при разборе причин выхода из строя радиолокационных устройств, действовавших в районах южных морей во Вторую мировую войну. Оказалось, что под влиянием постоянного напряжения в среде с высокой влажностью серебро от электродов способно перемещаться по поверхности многих диэлектриков, разделяющих эти электроды. Абсорбированные молекулы воды на поверхности изолирующих материалов способствуют окислению серебра. При разложении окисла Ag_2O образуются ионы Ag^+, осуществляющие миграцию. Отлагаясь на поверхности в виде гранул размером в десятые и сотые доли микрона, серебро может сильно снизить поверхностное сопротивление диэлектрика. Под воздействием переменного напряжения миграции не происходит. Тенденцию к ползучести имеют и некоторые другие металлы.

Опыты показали, что при $t = 35°$ С и относительной влажности 91% под действием постоянного напряжения за время больше 3000 *ч* миграции серебра по поверхности полистирола не происходит. У слюды при тех же условиях зафиксированы только следы миграции. На поверхности же целлофана миграция фиксировалась отчетливо даже по истечении 7*ч*. В волокнистых материалах перемещение серебра происходит по волокнам, а в пористых — по порам. Сильная миграция серебра отмечена и у кварцевого стекла [8-11 и 8-12].

Для снижения интенсивности миграции в волокнистые изолирующие материалы рекомендуется вводить вместе с пропиткой Sb_2S_3. Этот химический реагент заметно не ухудшает изоляционных свойств материала, но способствует образованию барьера из молекул Ag_2S, которые задерживают миграцию Ag^+.

О сильной миграции серебра по поверхности стержней из глазурованной и неглазурованной керамики с большим содержанием Al_2O_3 сообщается в [8-13]. Опыты проводились при постоянном напряжении и относительной влажности, близкой к 100%. Миграция происходила с электродов из возжженного серебра, серебряной пасты воздушной сушки и серебряной фольги, а также проволок, навитых на стержни.

Видимой миграции не наблюдалось при электродах из платины, меди, олова и оловянно-свинцового сплава.

Кроме полистирола, миграция серебра при относительной влажности, близкой к 100%, не происходит по поверхности нейлона, пропитанного фенолом (C_6H_5OH), полиэтилена, полихлорвинила и неопрена [8-14]. В порядке возрастающей интенсивности серебро

мигрирует по поверхности бутиратацетатцеллюлозы (бутират — соединение, содержащее радикал C_6H_7COO), силиконового стекла, эпоксидного стекла, глазурованного стеатита, стекла пирекс, фторопласта-4, пропитанной фенолом бумаги, меламинового стекла и нейлона.

По поверхности бумаги, пропитанной фенолом, миграция серебра практически прекращается, если серебряные электроды гальваническим способом покрыть золотом. По поверхности этой же бумаги не мигрирует свинец, никель, индий, алюминий, пла-

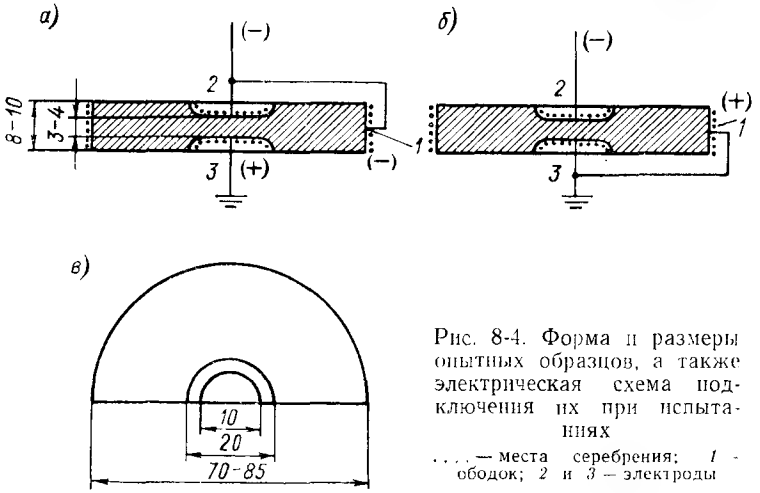


Рис. 8-4. Форма и размеры опытных образцов, а также электрическая схема подключения их при испытаниях

. . . . — места серебрения; *1* — ободок; *2* и *3* — электроды

тина и кадмий. Миграцию золота и олова можно заметить только под микроскопом. Несколько больше мигрирует медь, но значительно меньше чем Ag.

Как показали дальнейшие опыты, серебро мигрирует по поверхности очень многих радиокерамических диэлектриков. Опытные данные получены при t -400° С в среде с низкой относительной влажностью. При такой температуре процесс миграции значительно ускоряется [8-15]. Перед опытом все образцы, как обычно, проверялись на качество спекаемости и испытывались постоянным напряжением, равным 0,75 $E_{пр}$. Поверхность образцов очищалась спиртом. Электроды наносились трехкратным вжиганием серебра при 800° С. Форма и размеры образцов, места серебрения и способы подключения к напряжению показаны на рис. 8-4, *а*, *б*, *в*.

У образцов серебро наносилось и по периметру торца *1* в виде узкой ленты $h=4—5$ *мм*. На этот серебряный поясок накладывалась стальная проволока для подключения к напряжению.

Опыты проводились при постоянном отрицательном напряжении 2—3 *кв*. Второй электрод у дисков заземлялся. Через определенные отрезки времени испытаний производилось фотографирование образцов. Исследовались партии одинаковых образцов по 5—8 шт.

Полученные фотографии показаны на рис. 8-5. Они сняты с образцов из УФ-46 после различных сроков испытаний при напряжении 3 *кв*. Пояснения к этим фотографиям приведены в табл. 8-6.

Травление образцов в разбавленной азотной кислоте производилось потому, что после длительных и непрерывных испытаний, поверхность образцов со стороны анода *3* (рис. 8-4) от мигрировавшего серебра сильно темнела и что-либо различить на темном фоне было очень трудно. Все химически несвязанное се-

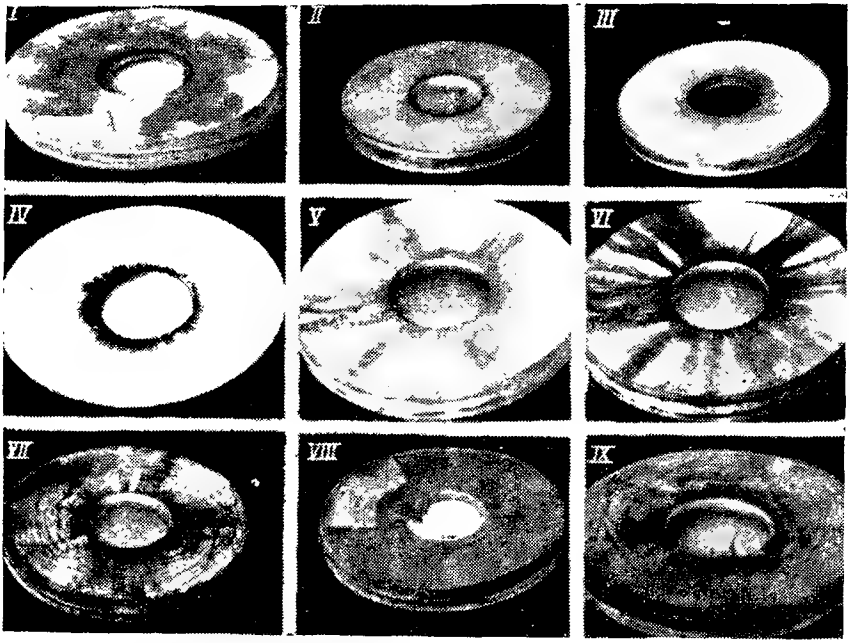


Рис. 8-5. Фотографии образцов из ультрафарфора после испытания при $V=3$ *кв* и $t-400°$ С

ребро с поверхности удалялось. Оставались те же фигуры, но более светлые и легко различаемые. Их уже невозможно было удалить с поверхности керамики действием разных кислот.

До травления в HNO_3 на темной поверхности черепка в лупу было видно множество серебряных шариков различного диаметра. Некоторые из них были видны простым глазом. Серебряный слой анода *3* сильно разрушался, а катод *2* у всех образцов оставался почти как и до испытаний (рис. 8-5, *II*). Наблюдались и такие случаи, когда серебро с анода целиком уходило в глубь керамических образцов и на его поверхность (рис. 8-5, *III*). Те места анода, откуда целиком уходило серебро, принимали темную окраску. Это обстоятельство указывало на химическое взаимодействие части серебра с составляющими керамику компонентами (наиболее вероятно с кислородом).

Таблица 8-6

Пояснения к фотографиям на рис. 8-5

Номера фотографий	Срок испытаний, *ч*	Сторона образцов, с которой снята фотография (см. рис. 8-4)	Примечание
I	90	*3*	Фотография снята после травления образцов в разбавленной HNO_3 в течение 8 *ч*
II	90	*2*	Тот же образец, что и *I*, но фотография снята с обратной стороны
III	83	*3*	Серебро с анода целиком ушло в черепок и на поверхность образца
IV	45	*2*	Около катода образовался темный венчик
V	65	*2*	Электроды закорочены темными радиальными лучами; началось формирование поперечных дорожек
VI	72	*2*	Большая часть поверхности образца покрыта мигрировавшим от ободка *1* серебром
VII	83	*2*	Поперечные дорожки выродились в концентрические окружности
VIII	114	*2*	Вся поверхность образцов потемнела от радиальных лучей и концентрических дорожек
IX	114	*2*	Образец тот же, что и *VIII*, но после травления в разбавленной HNO_3

Примечание. Фотографии *I—III* сняты по схеме испытаний на рис. 8-4, *а*; остальные—по схеме рис. 8-4, *б*

При подключении образцов по схеме *б* рис. 8-4, когда ободок *1* и электрод *3* были заземлены, серебро катода *2* тоже оставалось почти целым, если не считать некоторого оплавления у краев от протекания токов большой плотности по серебряным дорожкам на поверхности керамики. Миграция серебра в данном случае происходила от ободка *1*, следы разрушения его были хорошо заметны (рис. 8-5, *IV — IX*).

После 114 *ч* испытаний при $U=3$ *кв* и $t=400°C$ некоторые образцы от неравномерного нагрева растрескивались. Осколок одного из таких образцов был протравлен в HNO_3. Поверхность его сделалась светлой, но следы прохождения лучей и дорожек остались (рис. 8-5, *VIII*). При снижении напряжения до 2 *кв* интенсивность образования радиальных лучей и дорожек за одинаковые сроки испытаний была меньше.

Следует заметить, что неравномерный разогрев образцов, приводивший к растрескиванию, производился с поверхности от протекания токов большой плотности по очень узким серебряным дорожкам — нитям.

Миграция серебра наблюдалась и по поверхности образцов из муллитовой (РФ) и корундо-муллитовой (КМ-1) керамики. При нанесении платиновых электродов каких-либо следов миграции этого металла по поверхности за 118 *ч* испытаний при $U=3$ *кв*

и $t=400°$ С не наблюдалось. Исследовались образцы из УФ-46, КМ-1, РФ, Б-17 и СЦ-4. Электроды наносились пастой из хлорной платины и вжигались три раза при $t=900°$ С.

Наиболее вероятным механизмом ползучести является ионизация атомов серебра, соприкасающихся с поверхностью керамики. Захват валентных электронов Ag, видимо, осуществляется поверхностными центрами захвата кристаллических зерен. При близком соприкосновении атомов с поверхностью этих зерен валентные электроны Ag могут оказаться принадлежащими всей системе зерна, а не только одному атому Ag [8-16]. Возможно, что эти электроны втягиваются в решетку таких зерен [8—17]. При подходе к катоду ионы Ag рекомбинируют и отлагаются на поверхности в виде дендритов с разветвлениями к аноду. Если, например, в области n (рис. 8-6) отложится сравнительно большое количество серебра и образуется узкий металлический выступ, то потенциал катода φ будет вынесен в точку m. Часть ионов при движении от посеребреного торца к катоду будет тогда отклоняться к выступу nm в область наибольшей напряженности поля. При этом могут формироваться концентрические дорожки (рис. 8-5, *VII*).

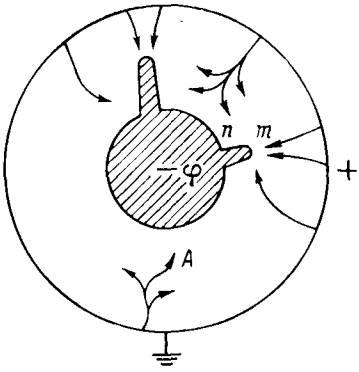


Рис. 8-6. Графическое пояснение к фигурам при отложении серебра на поверхности керамических диэлектриков

Если ионы Ag при движении будут закрепляться на поверхности керамики, например в области A, не доходя до катода, то в этой области будет накапливаться поверхностный положительный заряд. Последующие ионы Ag будут тогда испытывать действие электростатического отталкивания и разветвления дендритов могут быть направлены к катоду. Такого рода фигуры можно было наблюдать при испытании образцов из КМ-1. Химический состав керамики и ее структура здесь также играют весьма существенную роль [8 15].

Некоторая часть серебра, по-видимому, перемещается и по вакансиям, оставляемым слабо закрепленными ионами щелочных металлов при электролитической проводимости по поверхности.

Исследование процессов миграции производилось и с помощью радиоактивного серебра. Для этого были изготовлены образцы в виде прямоугольных брусков $9\times9\times60$ *мм*^{3}. На бруски с обоих торцов вначале наносилось неактивное серебро и вжигалось (два раза) при 500° С для обеспечения хороших контактов. На одной стороне бруска затем наносился радиокативный слой из $Ag^{110}NO_3$ длиной 4—5 *мм*. После этого образцы снова прогревались в течение 15 *мин* при той же температуре для восстановления металлического Ag^{110} [8-18].

Керамические бруски испытывались в вертикальном положении. Они устанавливались в гнездах заземленного диска — катода из нержавеющей стали. Верхние торцы накрывались тоже диском из такой же стали. К нему подводилось постоянное напряжение 3 *кв* положительной полярности. Бруски устанавливались таким образом, чтобы полоски из радиоактивного серебра были сверху (у анода). Длительные испытания проводились при 300° С в термостатах с автоматической регулировкой температуры.

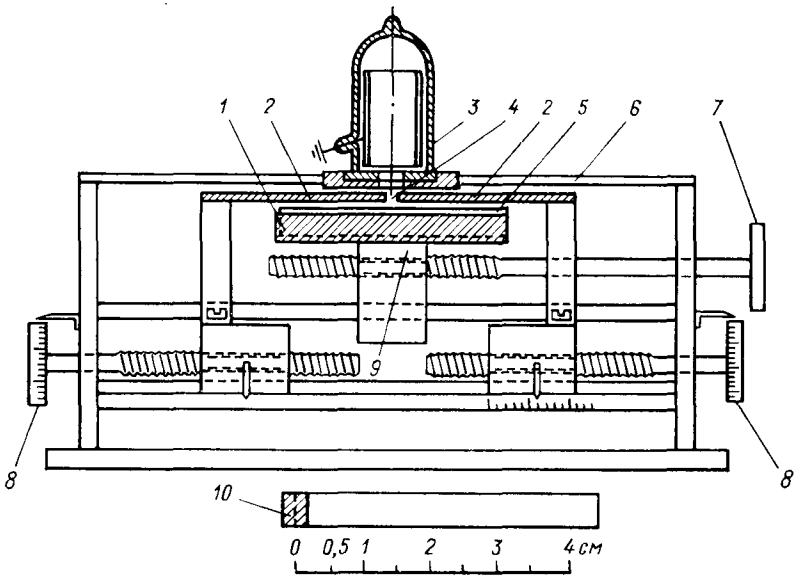


Рис. 8 7. Приспособление для измерения интенсивности β излучения при миграции радиоактивного серебра по поверхности диэлектриков

Через определенные отрезки времени у образцов измерялось распределение интенсивности β-излучения по поверхности той же стороны, на которую сверху наносилось радиоактивное серебро.

Эскиз прибора для измерения такого распределения показан на рис. 8-7. Исследуемый керамический брусок *5* помещался в свинцовый ящик (лоток) *1* при крайне правом положении колодки *9*. Счетчик Гейгера — Мюллера *3* центральной риской устанавливался на нулевое положение, за которое условно принималась середина радиоактивной полоски на образце *10*. Положение счетчика *3* не менялось. Вращением винта *7* свинцовый ящик с образцом *10* можно было передвигать относительно риски счетчика. При закрытой щели *4* свинцовыми ширмами *2* толщиной около 1 *мм* β-компонента излучения целиком поглощалась и измерялась только интенсивность γ-излучения на расстояниях 0, 5, 10, 20 и 30 *мм* от условного нуля. После этого передвижением ширмы *2* при вращении винта *8* устанавливалась щель *4* шириной 1,5 *мм* таким образом, чтобы нулевая риска счетчика приходилась на середину

щели. В таком положении измерялась суммарная интенсивность $\beta+\gamma$-излучения. Вычитанием из этой суммы γ-составляющей определялась интенсивность β-излучения. Поглощение γ-излучения свинцом ширм не учитывалось. Детали установки крепились на металлической панели *6*.

Из табл. 8-7 видно, что у образцов из УФ-46 некоторая миграция серебра по поверхности имела место и в процессе нагревания бруска при 500° С в течение 15 *мин* для восстановления металла. Наносилось серебро также из раствора $Ag^{110}NO_3$. Постоянное напряжение при этом еще подключено не было и перемещение серебра происходило термодиффузионным механизмом.

Таблица 8-7

Интенсивность β-излучения (*имп/мин*) на различных расстояниях от края радиоактивного слоя Ag керамических брусков

Образцы	Начальная интенсивность β излучения, *имп/мин*	Время испытания, *ч*	На расстоянии, *мм*			
			5	10	20	30
Б-17	458	0	0	0	0	0
		43	10	0	0	0
		109	30	12	0	0
		175	42	16	0	0
		263	48	18	0	0
УФ-46	545	0	22	4	0	0
		43	46	22	2	0
		109	62	30	6	0
		175	64	31	8	0
		263	101	40	15	2
Т-80	483	0	0	0	0	0
		43	14	1	0	0
		109	22	4	0	0
		175	31	12	0	0
		263	43	17	10	0
Т-150	640	0	0	0	0	0
		43	43	11	0	0
		109	55	21	3	0
		175	85	41	17	5
		263	103	43	22	11

За время 175 *ч* наименьшая миграция отмечена у образцов из Т-80. При более длительных испытаниях поверхность брусков заметно темнела и интенсивность миграции увеличивалась. Наибольшее перемещение серебра по поверхности зафиксировано у образцов из Т-150. Аналогичные опыты с брусками из стекла, содержавшего различное количество CaO, показало, что повышенная миграционная способность Ag связана с присутствием именного этого окисла. Оказалось, что чем больше в стекле CaO, тем больше миграционная способность Ag. Видимо, тот же окисел ответственен за усиленную миграцию и у радиокерамики Т-150.

8-4. Структурные изменения в стеклах при термодиффузии серебра, золота, платины и палладия

Было замечено, что если нанести слой серебра на поверхность некоторых стекол и длительно подвергать их диффузионному прогреву при повышенных температурах, то сплошность металлического слоя с течением времени нарушается. Это происходит даже в том случае, если испарение серебра с поверхности очень мало. После прогрева при 500—600° С в течение нескольких сот часов от металлического слоя остаются только отдельные разрозненные части (островки). Если удалить оставшееся на поверхности серебро, то даже простым глазом можно заметить изменения в окраске стекол. Эти изменения и разрушение металлических слоев вызываются внедрением серебра в стекло.

У металлических слоев из золота, платины и палладия видимых простым глазом следов нарушения сплошности не наблюдается. Однако по микрофотографиям, снятым на границе металлических слоев, можно хорошо различить следы некоторого внедрения, особенно в кварцевое стекло.

Изменяется ли при таком внедрении структура стекол? Для выяснения этого вопроса опыты проводились с привлечением рентгеновского анализа. Часть опытов проведена с пластинками из кварцевого стекла 25×25 *мм*^{2} и толщиной $0{,}5\div1{,}5$ *мм*. До металлизации пластинки подвергались рентгеновскому анализу. Затем наносился металлический слой и производилось длительное прогревание при различных температурах. После определенного срока металл удалялся и снова производился рентгеновский анализ. Серебро при этом стравливалось HNO_3; золото — царской водкой, а платина и палладий — механическим путем после размягчения в царской водке.

Запись рентгенограмм производилась на установке УРС-50U. Узкий пучок рентгеновских лучей (железный антикатод) направлялся на исследуемый объект, вращавшийся вместе с торцевым счетчиком Гейгера — Мюллера на гониометрическом устройстве. В этот счетчик попадал отраженный от объекта пучок лучей и производил ионизацию, интенсивность которой автоматически записывалась на диаграммной бумаге [8-19].

На рентгенограмме, снятой до испытаний, дифракционных максимумов не было. Это свидетельствовало в целом об аморфной структуре образца. Но уже через 376 *ч* прогрева при $t=500°$ С в верхних слоях структурной сетки стекла произошли определенные изменения. На снятых рентгенограммах отчетливо фиксировался один большой и три маленьких максимума. При повышении температуры до 600° С за этот же срок прогревания зафиксирована явно выраженная поликристаллическая структура. Соответствующая рентгенограмма показана на рис. 8-8, *I*. На обратной же стороне образца снятые рентгенограммы по-прежнему фиксировали аморфную структуру. Сравнением этой рентгенограммы с эталонной для структуры α-кварца (рис. 8-8, *II*) и по соответст-

вующим таблицам для межплоскостных расстояний [8-20 и 8-21] было выяснено, что внедренное серебро стимулировало кристаллизационные процессы, под влиянием которых образовалась структура α-кварца. После же прогревания кварцевого стекла с серебряным слоем при $t = 500°$ С фиксировалось начало образования структуры α-кристобалита.

При последующих опытах образцы из кварцевого стекла испытывались со слоями из золота. Снятые рентгенограммы показали, что за 10 *мин* предварительного прогревания пластинок с нанесенным золотом какого-либо изменения структуры кварцевого

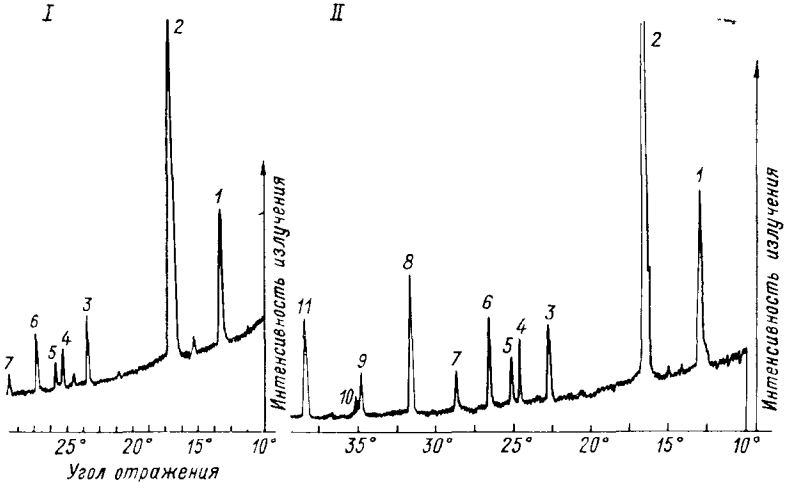


Рис. 8-8. Рентгенограммы поверхностного слоя образца из кварцевого стекла после испытаний (*I*) и эталонная α-кварца (*II*)

стекла не произошло. Образцы продолжали оставаться стекловидными. То же самое и после 280-часового прогрева при 700° С. Начало кристаллизационного процесса зафиксировано только после прогрева за такой же срок, но при 800° С (рис. 8-9, *I*) [8-22]. Здесь явно выражен пик *1* и неявно — *4*. Можно полагать, что указанные пики соответствуют началу образования структуры α-кристобалита. Обратная сторона образцов оставалась аморфной. Из этого следует, что изменения в структуре происходят тоже только в слоях стекла, примыкающих к слою золота. Рентгенограммы показали далее, что золото по сравнению с серебром слабо стимулирует кристаллизацию кварцевого стекла.

Остальные рентгенограммы рис. 8-9 записаны при испытании таких же образцов, но металлизированных платиной и палладием. Эти металлы на кварцевое стекло наносились тоже пастами. Восстановление платины производилось при 900° С в течение 5 *мин*. Слои наносились два раза. После этого восстановления снята рентгенограмма *II*. Оказалось, что при 900° С даже за 10 *мин* прогрева в кварцевом стекле уже начинался процесс кристаллизации. Об-

разовались пики *1* и *2*. Они не принадлежат к структуре α-кристобалита. Обратная сторона образцов продолжала оставаться стекловидной.

Восстановление палладия производилось прогреванием при 1100° С в течение 5 *мин* по два раза. После этого прогрева была записана рентгенограмма *III*. На ней отмечено появление пиков *1* и *2*, а обратная сторона так же оставалась стекловидной.

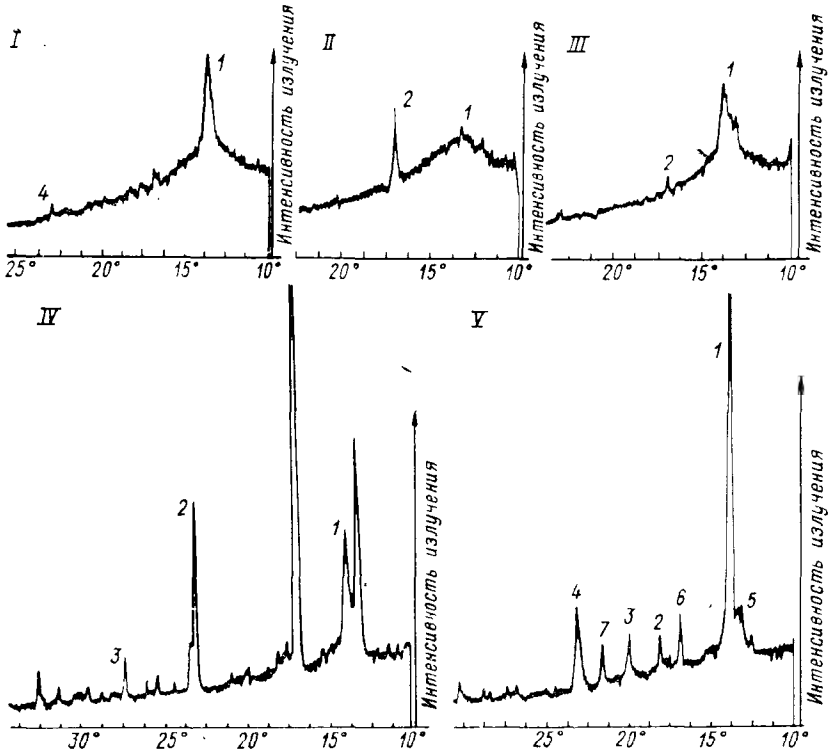


Рис. 8-9. Рентгенограммы образцов из кварцевого стекла, характеризующие изменение структуры при внедрении золота, платины и палладия

После прогревания образцов с покрытиями из платины при 600° С в течение 280 *ч* зарегистрирована структура α-кварца, но с примесью α-кристобалита (рис. 8-9, *IV*). Об этой примеси свидетельствовали пики *1*, *2* и *3*. Чистая структура α-кварца оказалась после прогревания за тот же срок при 800° С. Обратная сторона пластинок оставалась тоже стекловидной.

Из изложенного можно сделать заключение о том, что платина стимулирует кристаллизацию кварцевого стекла, даже и при 600° С, если не считать 10-минутного прогрева при 900° С. Возможно, что это обстоятельство имеет связь с величиной радиуса атомов Pt ($r = 1{,}39$ Å). У золота он равен $\sim 1{,}44$ Å. Миграционная

же способность платины по поверхности диэлектриков под воздействием постоянного напряжения, как замечалось, крайне незначительна. Последнее, видимо, определяется большей энергией связи валентных электронов платины по сравнению с Ag. Акцепторные центры на поверхности диэлектрика не захватывают электронов у Pt. Поэтому они не ионизируются и на них приложенное поле не действует.

Рентгенограмма рис. 8-9, *V* записана у образца из кварцевого стекла с нанесенным слоем палладия. Испытания продолжались 280 *ч*, но при 700° С. После испытаний зафиксирована структура α-кристобалита. Пики же *5* и *6* свидетельствуют о начале образо-

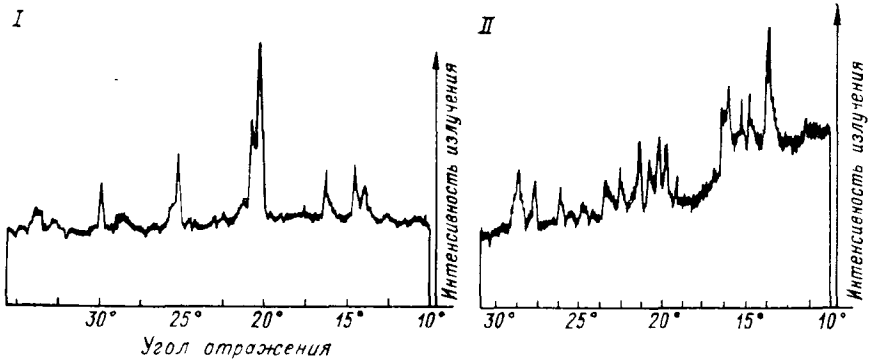


Рис. 8-10. Рентгенограммы, характеризующие изменения структуры стекол при длительном прогревании (600° С)

вания α-кварца, а пик *7* не принадлежит ни α-кварцу, ни α-кристобалиту. Причина его появления неясна. Возможно, он связан с химическим взаимодействием палладия с кислородом.

Таким образом, в отличие от платины палладий при 700° С стимулирует в основном структуру α-кристобалита.

Кроме кварцевого, исследовались еще некоторые другие стекла. Химический состав их приведен в табл. 8-8. Они приготовлены по рецептуре В. И. Оделевского и Н. М. Веребейчик.

Стекло В, как показали опыты [8-23], способно кристаллизоваться при сравнительно невысоких температурах даже и без на-

Таблица 8-8

Химический состав исследованных стекол

Стекло	Составляющие окислы, %								
	PbO	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	BaO	SrO	B_2O_3	ZrO_2	CaO
А	51,3	18,7	9,21	0,38	11,9	2,28	1,7	1,88	2,65
Б	55,2	14,9	21,7	—	—	—	—	—	8,2
В	69,0	18,6	12,4	—	—	—	—	—	—

несения металлических слоев. При 600° С за 200 *ч* это стекло стало полностью непрозрачным, с желтоватым оттенком. Структура его из стекловидной превратилась в поликристаллическую (рис. 8-10, *I*). По пикам на рентгенограмме, кроме структуры кварца, может быть установлена еще и структура, характерная для $PbTiO_3$.

За такой же срок 200 *ч* при 600° С у неметаллизированных образцов из стекла Б кристаллизационные процессы были значительно менее интенсивны, а у стекла А при таких же условиях видимых изменений в структуре не произошло. Только после 340-часового прогрева (тоже без нанесения металлического слоя) можно было отметить начало кристаллизации по появлению на рентгенограмме двух небольших пиков.

На образцы из стекла А тоже были нанесены слои из Ag и Au (наносились по 2 раза). Эти образцы затем прогревались в течение 340 *ч* при 600° С. На рис. 8-10, *II*, видно, что структура образцов, металлизированных серебром, из стекловидной превратилась в поликристаллическую. Обратная сторона пластин оставалась стекловидной с очень слабыми признаками кристаллизации.

У таких же образцов, металлизированных золотом, изменения в структуре не произошло, если не считать признаков кристаллизации.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ВНЕДРЕНИЕ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В ТВЕРДЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ ДИФФУЗИОННЫМ МЕХАНИЗМОМ И ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

9-1. Внедрение серебра и золота в некоторые сорта стекол

Механизмом термодиффузии могут внедряться как ионы, так и атомы. Внедряющиеся ионы обеспечивают электрическую нейтральность диэлектрика, поскольку при захватах акцепторными центрами электронов у диэлектрика должен создаваться избыточный отрицательный заряд. При этом, по-видимому, нельзя исключать случаи рекомбинации внедрившихся ионов в верхние слои диэлектрика. Чтобы иметь возможность сравнивать, были проведены опыты по внедрению серебра в стекла (табл. 8-8) чисто диффузионным механизмом и под воздействием электрического поля. После нанесения тонких слоев радиоактивного серебра образцы были разделены на две партии. Пластинки одной из них испытывались между двумя электродами с закругленными краями из нержавеющей стали. К ним при определенных температурах подводилось постоянное напряжение. Один из электродов (катод) заземлялся. Вторая партия образцов при такой же температуре подвергалась только термодиффузионному прогреву, без подключения напряжения. Как в начале опыта, так и через определенные промежутки времени, торцовым счетчиком Гейгера — Мюллера и

пересчетным устройством измерялась интенсивность β- и γ-излучений.

По снижению интенсивности β-излучения при неизменной γ-компоненте можно было судить о проникновении атомов Ag^{110} в толщу стекол. При опытах очень небольшая доля радиоактивных атомов серебра переходила на электрод (анод) из нержавеющей стали. Эта «утечка» учитывалась по интенсивности γ-составляющей.

Такого рода измерения проводились и у образцов, испытывавшихся только на термодиффузионное внедрение. Серия кривых на рис. 9-1 относится к образцам из стекла *А* (табл. 8-8). По оси

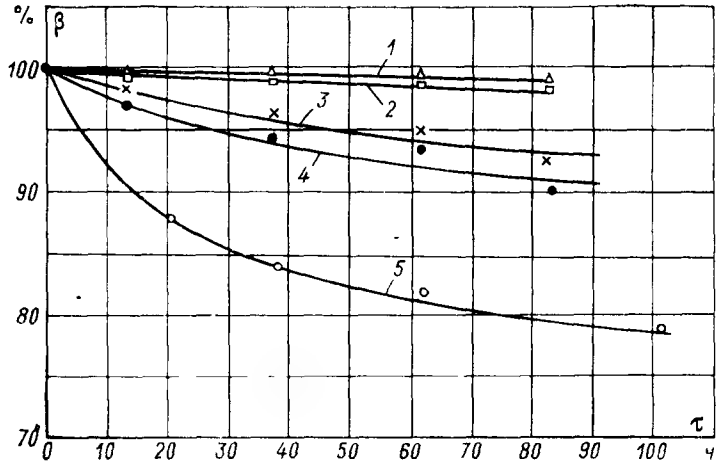


Рис. 9-1. Снижение β-интенсивности, характеризующее внедрение Ag^{110} в стекло

1 — при термодиффузионном прогреве (300° С) без приложения напряжения; *2* — то же, но при 400° С; *3* — при 300° С и E=200 *в/мм*; *4* — при 400° С и E=200 *в/мм*; *5* — при 400° С и E=300 *в/мм*

ординат отложено снижение интенсивности β-излучения в процентах от начального числа зарегистрированных импульсов в минуту. По оси абсцисс отложено время термодиффузионного прогрева и пребывания образцов под напряжением в часах. Начальные значения интенсивности β-излучения равнялись нескольким тысячам импульсов в минуту. Из рис. 9-1 видно, что при действии постоянного напряжения в толщу образцов стекла *А* внедряется значительно больше серебра по сравнению с тем, когда внедрение происходит только механизмом термодиффузии. По кривым *3*—*5* можно заключить, что интенсивность этого внедрения определяется как напряженностью приложенного поля E при данных температурах, так и температурой окружающей среды при данной E.

В стекло *В* при таких же условиях внедрялось значительно больше серебра. Стекло *Б* в отношении такого внедрения занимает среднее положение между *А* и *В*.

О внедрении серебра только термодиффузионным механизмом в стекла *А*, *Б*, *В* и обычное листовое стекло *Г* можно получить

представление из значений коэффициентов диффузии D (табл. 9-1). Величины D определены методом снятия слоев при температурах 350° и 450° С.

Таблица 9-1

Значения коэффициентов диффузии D серебра и энергии активации Q процесса для стекол

Стекло	Температура, опыта, °С	D, $см^2$ $сек$	Q, $ккал$ $моль$
А	450 350	$6{,}5 \cdot 10^{-11}$ $5{,}7 \cdot 10^{-13}$	42,0
Б	450 350	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$ $2{,}4 \cdot 10^{-12}$	19,4
В	450 350	$1 \cdot 10^{-10}$ $6{,}5 \cdot 10^{-12}$	24,3
Г (листовое)	450 350	$3 \cdot 10^{-10}$ $8{,}3 \cdot 10^{-11}$	11,5

Из табл. 9-1 видно, что в бесщелочные стекла механизмом термодиффузии внедряется значительно меньше серебра, чем в листовое стекло, содержащее 15% Na_2O. Кроме того, в его состав входит 71,5% SiO_2, 8,5% CaO, 3,5 MgO, 1,3% Al_2O_3 и 0,2 Fe_2O_3. Наименьшее внедрение при 350° С отмечено в многокомпонентное стекло *А*. То же зарегистрировано и при опытах по внедрению Ag под воздействием электрического поля.

Золото по сравнению с серебром механизмом термодиффузии внедряется в значительно меньших количествах. Например, при 450° С коэффициент диффузии D этого металла в стекло *Б* оказался равным $\sim 1 \cdot 10^{-14}$ $см^2/сек$, т. е. почти на три порядка меньше. Определение D для Au произведено методом снятия слоев.

Радиусы атомов у Ag и Au почти одинаковы и в этом случае они не являются определяющими параметрами. То же самое относительно радиусов установлено и при опытах с диффузией некоторых металлов в германий [9-1].

По-видимому, при кристаллизации плотность упаковки атомов у стекол увеличивается. Условия для проникновения серебра в толщу, например стекла *В* (табл. 8-8), делаются поэтому менее благоприятными:

Состояние стекла В	Температура, °С	Значение D, $см^2/сек$
Закристаллизованное	350	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$
Незакристаллизованное . . .	350	$6{,}5 \cdot 10^{-12}$
Закристаллизованное	450	$6 \cdot 10^{-12}$
Незакристаллизованное . . .	450	$1 \cdot 10^{-10}$

Рентгеновский анализ показал, что серебро не стимулирует кристаллизацию листового стекла. После длительных прогревов образцов из этого стекла с нанесенными слоями серебра при

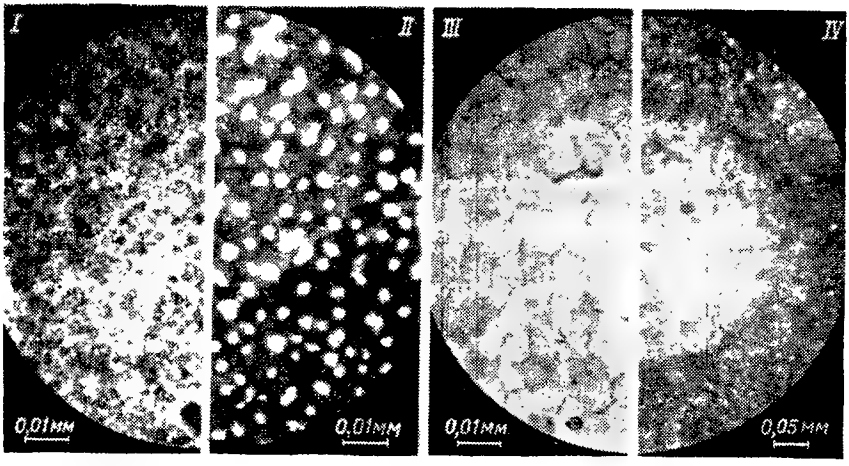


Рис. 9-2. Микрофотографии, характеризующие изменение структуры листового стекла при 500° С

600° С на рентгенограммах неизменно отмечалась аморфная структура. Но микрофотографирование показало, что в отдельных микрообластях кристаллизационные процессы в листовом стекле под влиянием внедрившихся атомов или ионов Ag все же происходят (рис. 9-2). На образцы с одной стороны были нанесены слои обычного (не радиоактивного) серебра. Наносились они серебряной пастой. Градуировочный масштаб 0,01 *мм* относится к микрофотографиям *I—III*, а 0,05 *мм* — для микрофотографий IV.

Рис. 9-3. Внедрение серебра в зеркальное стекло под действием электрического поля

От сплошного слоя серебра (рис. 9-2, *I*) после 368 *ч* остались только отдельные «островки» (рис. 9-2, *II*). Часть серебра внедрилась в толщу стекла и какое-то количество его мигрировало с соседних участков на эти «островки» (см. § 9-4).

Микроячейки с поликристаллической структурой можно хорошо различить на рис. 9-2, III. Возможно, что в этом микроучастке стекла при его изготовлении случайно образовалась сетка из неполных тетраэдров, как в кварце-

вом стекле, а внедрившиеся атомы или ионы Ag стимулировали кристаллизацию. Такие области встречаются редко и рентгеновский анализ не выявляет их.

Несомненно, что наибольшее внедрение серебра должно происходить в дефектных микроучастках с разрыхленной структурой. В областях же с более плотной упаковкой атомов серебро должно внедряться очень мало. Один из таких участков показан на рис. 9-2, IV. Это почти круглая зона сравнительно большего размера (показана только половина ее). Серебро здесь осталось на поверхности стекла. Темный ободок светлой зоны представляет область повышенного внедрения. В этом ободке упаковка, видимо, была более рыхлой. Маловероятно, чтобы такая сравнительно крупная зона могла образоваться при участии внедрившегося серебра. Более правильным будет предположение о том, что она уже существовала в стекле, а серебро ее только выявило.

Микрофотография рис. 9-3 снята на границе серебряного слоя у зеркального стекла толщиной 8 *мм* после 6-часового испытания образца при 300° С и $E \approx 200$ *в/мм* (постоянное напряжение). Серебро внедрилось здесь в виде зубцов на разных глубинах от поверхности. Характерно, что такое внедрение не привело к нарушению сплошности стекла. Приложенное постоянное напряжение было мало и способствовало только некоторому смещению ионов Na^+ от анода. В оставленные вакансии внедрялись ионы Ag^+.

9-2. Проникновение серебра в толщу стекловидного и кристаллического кварца под действием постоянного напряжения

Опыты проводились по методике, изложенной в § 9-1. На полированные пластинки кварцевого стекла толщиной 1,5 *мм* с одной стороны по площади круга диаметром 12 *мм* наносилось радиоактивное серебро (анод), а на другую сторону — неактивное. Восстановление его производилось прогреванием при 400° С в течение 30 *мин*. Часть образцов испытывалась под постоянным напряжением в термостатах с автоматической регулировкой температуры.

Изменение интенсивности β- и γ-излучений Ag^{110} в зависимости от времени прогревания представлено кривыми на рис. 9-4. Это изменение характеризует внедрение серебра в толщу кварцевого стекла. Чем глубже внедряются ионы или атомы этого металла, тем больше электроны β-излучения поглощаются веществом. Кривая *1* записана при $t = 300°$ С и $E = 0{,}66$ *кв/мм*. Видно, что за время ~ 140 *ч* произошло очень небольшое снижение интенсивности β-излучения. Следовательно, при указанных условиях серебро почти не проникало в кварцевое стекло. Но положение резко изменилось, когда напряженность поля была увеличена до 1,7 *кв/мм* (кривая *2*). Приблизительно за 50 *ч* от анода переместилось почти все серебро, которое при указанных условиях могло перемещаться. Утечка серебра с поверхности в этих двух случаях

была очень мала (кривые *5* и *6* для γ-излучения). Составляющая γ-излучения кварцевым стеклом толщиной 1,5 *мм* практически не поглощалось, независимо от того, на поверхности находилось серебро или в толще стекла.

При повышении температуры до 400° С и той же $E=0{,}66$ *кв/мм* внедрение серебра происходило быстро (кривая *3* для β-излучения), без приложения напряжения оно при этой температуре почти не внедрялось (кривая *4* для β-излучения). Утечки серебра тоже почти не было (кривая *7* для γ-излучения) [9-2].

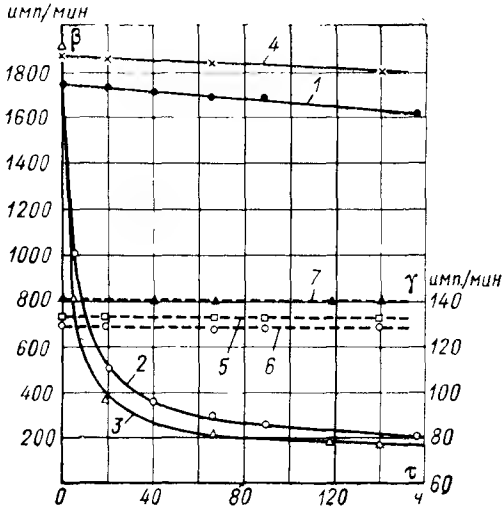


Рис. 9-4. Кривые интенсивности внедрения серебра (Ag^{110}) в кварцевое стекло

До испытаний была измерена интенсивность β-излучения с обратной стороны пластин, т. е. со стороны катода, где было нанесено неактивное серебро. Оказалось, что эта интенсивность от Ag^{110} на другой стороне пластин очень мала.

Из кривой *3* рис. 9-4 видно, что за время испытаний в течение ~130 *ч* интенсивность β-излучения со стороны анода снизилась с 1900 до 170 *имп./мин*. Радиоактивные ионы ушли в глубь стекла. Дошли ли они до катода? Если бы это было так, то интенсивность β-излучения со стороны катода должна бы сильно возрасти. Действительно, от очень небольшой величины в начале испытаний интенсивность β-излучения со стороны катода увеличилась до 1028 *имп./мин*. Следовательно, радиоактивные ионы Ag^{110} расположились где-то у катода в толще стекла или отложились на нем. Если бы последнее соответствовало действительности, то радиоактивные атомы вместе с нерадиоактивными можно было бы удалить растворением в HNO_3. После такой операции интенсивность β-излучения со стороны катода уменьшилась от 1028 до 115 *имп./мин* при $\gamma=56$ *имп./мин*. На анодной стороне интенсивность β-излучения равнялось 83 *имп./мин*. Таким образом, оказалось, что серебро от анода при данных t и E прошло всю толщу стекла 1,5 *мм* и отложилось на катоде. Но часть его осталась в стекле. По соотношению интенсивностей γ-излучения эта часть ранялась ~40% ($\gamma_1=140$ *имп./мин* и $\gamma_2=56$ *имп./мин*).

Если оставшееся в объеме пластины серебро находилось в ионном состоянии, то его можно было бы «вытянуть» обратно на анод, изменив полярность приложенного напряжения (табл. 9-2). Такого рода опыты проводились в течение 113 *ч* при 400° С, но напряженность поля была увеличена до 1,7 *кв/мм*.

Из табл. 9-2 видно, что при перемене полярности интенсивность β-излучения на новом аноде за 22 *ч* сильно снизилась. По данным для γ-излучения следует, что утечки Ag^{110} за время опытов практически не было. У нового же катода, т. е. старого анода, интенсивность β-излучения быстро возрастала. Следовательно, часть ионов Ag^{110}, оставшихся в толще стекла, сместилась уже в обратную сторону. За время 22 113 *ч* переместилась только некоторая их доля. Остальное серебро или находилось в атомарном состоянии, или ионном, но в «глубоких потенциальных ямах».

Таблица 9-2

Интенсивность β-и γ-излучений при перемене полярности у образцов из кварцевого стекла, *имп. мин*

Продолжительность испытаний, *ч*	Интенсивность излучения со стороны			
	нового анода		нового катода	
	β	γ	β	γ
0	115	56	—	—
22	36	55	—	—
44	32	54	567	55
113	29	55	602	56

Такое сравнительно легкое проникновение серебра можно объяснить особенностями структуры кварцевого стекла. В структурной сетке стекловидной модификации кварца правильность расположения Si и O нарушена. Там образуются комбинации из неправильных пятиугольников, восьмиугольников и т. д.

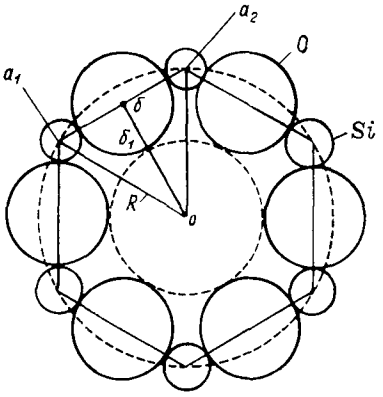


Рис. 9-5. Эскиз шестиугольной структурной ячейки из кремния и кислорода

Методом дифракции нейтронов выяснено, что в неупорядоченной сетке SiO_2 имеются и области с правильной структурой [9-3]. Структурные единицы в таких стеклах в отдельных местах способны образовывать правильные кольца. По данным [9-4] могут образовываться и двенадцатигранные полости (витроны) с гранями из правильных пятиугольников.

Чтобы приближенно оценить размеры полостей, образуемых тетраэдрами SiO_2, можно рассмотреть ячейку правильного шестиугольника из Si и O (рис. 9-5). Расстояние от центра ионов Si до центра ионов кислорода O в кристаллической решетке кварца равно, как известно, 1, 6 Å, т. е. несколько меньше суммы радиусов ионов Si^{4+} и O^{2-}, обычно приводимых в литературе. Например, для координационного числа 6 радиус Si^{4+} по Гольдшмидту равен 0,39 Å, а O^{2-} — 1,32 Å [9-5]. Для ориентировочного подсчета можно принять радиус иона кремния равным 0,29 Å и кислорода 1,31 Å. Тогда расстояние $a_1a_2 = R = 3{,}2$ Å и

$$об = \sqrt{R^2 - \left(\frac{R}{2}\right)^4} \approx 2{,}8\text{A}.$$

Полости $об_1 = об - бб_1 = 1{,}49$ Å. Радиус иона Ag^{+1}[10] равен $\sim 1{,}13$ Å, а атома при координационном числе 12—1,44 Å. Из этого видно, что в отношении размеров полостей в кварце для проникновения серебра условия благоприятны. В пятиугольных ячейках кварцевого стекла размеры полостей будут несколько меньше, а в восьмиугольных комбинациях — больше.

Возникает вопрос, почему же золото при одинаковых условиях механизмом термодиффузии внедряется в такие стекла в значительно меньших количествах, чем серебро при почти одинаковых радиусах атомов? По-видимому, это связано с захватами валентных электронов поверхностными центрами захвата. Атом серебра, видимо, более легко отдает свой валентный электрон, делается ионом, радиус которого меньше, чем у атома. Кроме того, термодиффузионное внедрение ионов должно способствовать разрыву связей Si - O –Si, а следовательно, способствовать некоторому разрыхлению упаковки.

При внедрении серебра в кварцевое стекло под действием приложенного напряжения на поверхности и внутри образцов образуются фигуры, характеризующие такого рода внедрение. Некоторые из них показаны на микрофотографиях рис. 9-6. Они сняты с катодной стороны пластин размером $25 \times 25 \times 1{,}5$ *мм*^{3}. С обеих сторон на них наносилось обычное (нерадиоактивное) серебро по площади круга диаметром 12 *мм*. Микрофотография (рис. 9-6, *I*) снята после испытаний в течение 24 *ч* при 300° С и $E = 0{,}66$ *кв/мм*. Оставшееся серебро было удалено HNO_3. Край серебряного слоя здесь помечен цифрой 1. В красивых мозаичных фигурах можно различить зоны повышенного и пониженного внедрения Ag. По темным граням трапецневидной фигуры *2* серебро, видимо, не внедрялось, а в самой «трапеции» это внедрение происходило локально. Более интенсивное внедрение происходило в белых полосах *3*.

Микрофотография рис. 9-6, *II* снята в середине серебряного слоя тоже после его удаления HNO_3. Образцы этой партии испытывались 6 *ч* при такой же E, но $t = 400°$ С. Здесь хорошо различимы концентрические зоны 1 повышенного внедрения (светлые). Размеры этих зон не одинаковы. В некоторых случаях из двух зон образовывалась как бы одна — продолговатая (*2—3*). По этой микрофотографии можно заключить, что от внедрения серебра в отдельных местах, по-видимому, происходит передача сильных внутренних натяжений на периферийные области. Это могло способствовать разрыву связей Si—O и повышенному внедрению Ag.

При термодиффузионном внедрении формы фигур получаются несколько иными.

Такого же рода испытания производились и с образцами из кристаллического кварца. Пластинки были вырезаны под углом 35° по отношению к главной оптической оси и отполированы. Очень тонкий слой неактивного серебра наносился только с одной стороны (на аноде). На этот слой восстановленного серебра на-

кладывался электрод из нержавеющей стали. Катодом служил стальной (прижимной) диск. Испытания проводились при $t=$ $=400°$ С, но $E=0{,}43$ *кв/мм*. После 3-часового испытания была снята фотография (рис. 9-6, *III*, слева), по которой можно заключить, что значительная часть серебра покинула анод. Сублимации Ag

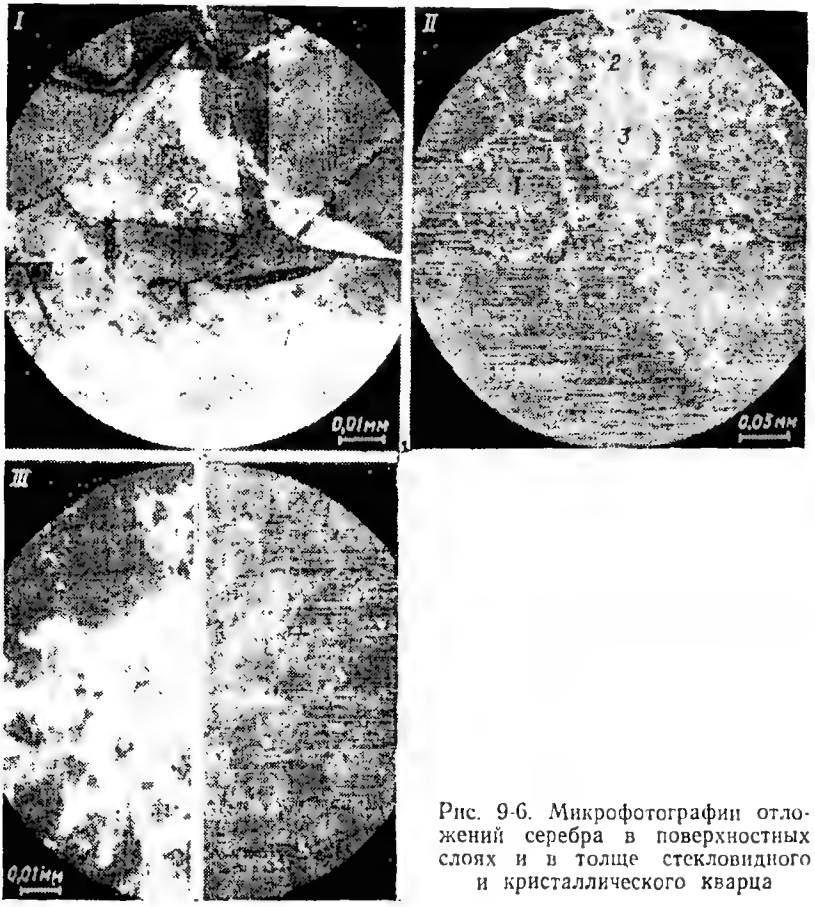


Рис. 9-6. Микрофотографии отложений серебра в поверхностных слоях и в толще стекловидного и кристаллического кварца

при $t=400°$ С, как замечалось ранее, практически не происходило. На обратной же стороне образца, где серебро не наносилось, присутствие его можно было установить визуально (рис. 9-6, *III*, справа). Серебро прошло всю толщу 1,5 *мм* и скопилось в виде шариков небольших размеров в слоях, прилегающих к катоду. Никаких мозаичных фигур и концентрических зон при внедрении серебра в кристаллический кварц не наблюдалось. Следовательно, серебро под влиянием постоянного напряжения легко внедряется

в кристаллический кварц. То же можно сказать и о миграции по поверхности. Однако ионы и атомы серебра, проникая в полости кристаллической решетки, настолько увеличивают в ней внутренние натяжения, что образцы часто растрескиваются. Это случается и при термодиффузионном внедрении. Параллельные трещины (а их обычно несколько) иногда имеют изломы под углом, близким к прямому.

9-3. Рост дендритов серебра, золота и палладия в кварцевом стекле (получение камней типа самоцветов)

При отложении на катоде серебра и палладия при длительном воздействии постоянного напряжения внутри кварцевого стекла образуются дендриты в виде широко разветвленных кустиков. Золото отлагается в виде рыхлых наростов и остается в объеме стекла, окрашивая его в розовый цвет. Плоскости отдельных ветвей серебряных кустиков-дендритов имеют всевозможные направления. Падающий на них свет рассеивается под различными углами и хорошо отполированное кварцевое стекло с такими кустиками имеет сходство с камнями типа самоцветов. В местах, не заполненных дендритами, стекло остается совершенно прозрачным. Сплошность его не нарушается.

При изготовлении таких камней из кварцевого стекла и серебра, последнее наносилось на одну сторону образцов 3—4 раза обычной скипидарно-канифольной пастой. После каждого нанесения слоя пасты по диаметру круга ~ 12 *мм* серебро восстанавливалось при 400—500° С в течение 15—20 *мин*. Неметаллизованной стороной образцы ставились на заземленный катод из нержавеющей стали, а на серебряный слой (анод) накладывалась стальная полусфера, к которой подводилось выпрямленное напряжение. При высоте образца 20 *мм* это напряжение равнялось 3 *кв*.

Внедрение серебра в кварцевое стекло производилось при 600° С. При меньшей температуре дендриты растут очень медленно, а при большей слишком быстро — до закорачивания электродов.

Через 10—15 *ч* серебро с поверхности анода целиком уходит в стекло. У катода внутри образца вырастают кустики высотой 2—3 *мм*. Сравнительно много серебра вначале отлагается на поверхности катода в виде замысловатых и широко разветвленных фигур арабесок. Эти фигуры можно сошлифовывать.

Чтобы кустики из серебра выросли на высоту 10—15 *мм*, необходимо еще несколько раз наносить серебро на анод и подвергать действию постоянного электрического поля. Но время, в течение которого оно целиком уходит внутрь образца с анода, уменьшается. По мере роста дендритов напряженность поля возрастает, потому что расстояние между электродами уменьшается.

На рис. 9-7 фотография *1* снята с боковой стороны после полировки образца: высота дендритов равнялась ~ 16 *мм* при общих

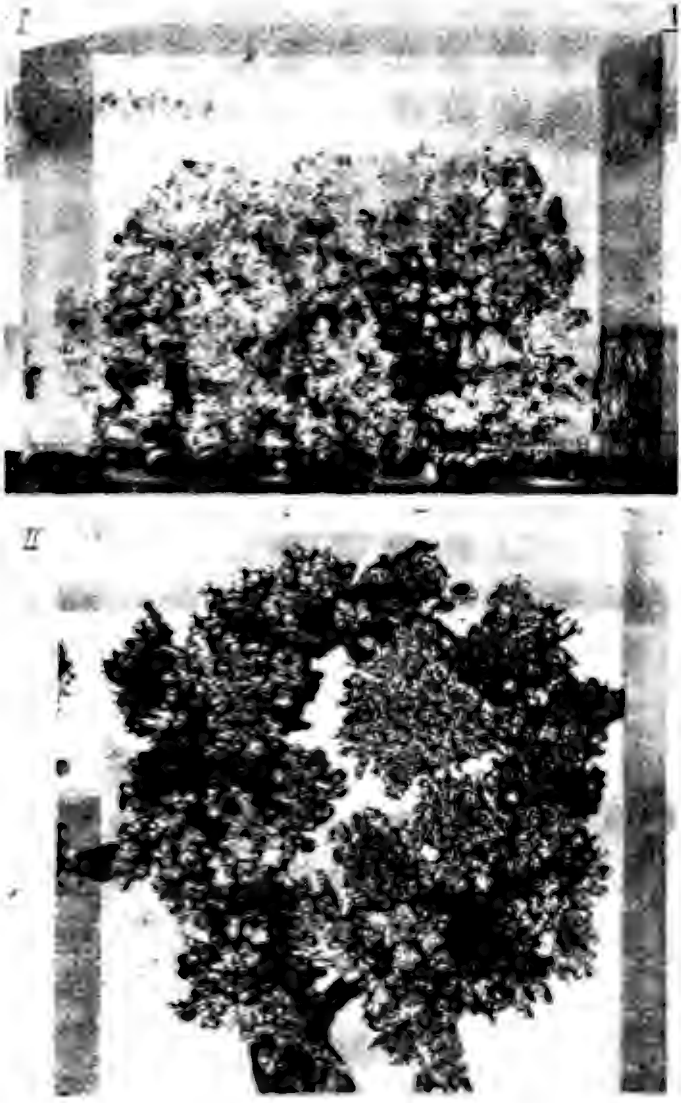


Рис. 9-7. Фотографии образцов из кварцевого стекла с дендритами серебра

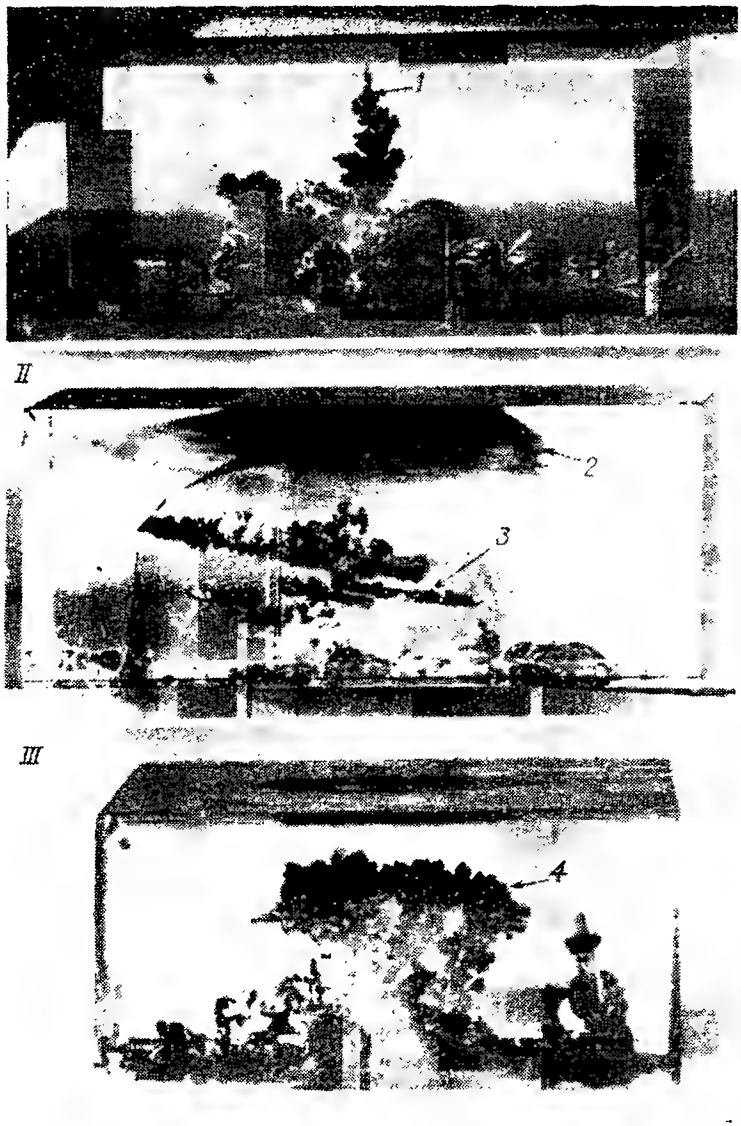


Рис. 9-8. Фотографии образцов из кварцевого стекла с дендритами серебра

размерах $30\times30\times20$ *мм*^{3}; фотография *II* — вид со стороны анода (сверху).

При повышении температуры до 700° С рост дендритов происходит более интенсивно и часто растет только одна какая-нибудь ветвь *1* (рис. 9-8, *I*). Размеры этого образца $30\times30\times12$ *мм*^{3}. Изменением температуры и напряженности приложенного поля можно получать различные формы дендритов. Их форма также зависит и от сорта кварцевого стекла. Одна из форм дендритов, полученная при 600° С и напряженностях несколько меньших 150 *в/мм*, приведена на рис. 9-8, *II*. После отложения серебра по форме, напоминающей самолет, на анод образца была нанесена паста из золота и внедрение производилось при том же напряжении, но температуре 700° С. В темной области *2* отложилось золото. Цвет стекла в этом месте стал ярко-розовым, а «самолетная» фигурка 3 окрасилась в ярко-желтый цвет (цвет золота) [9-6].

На рис. 9-8, *III* снята другая форма дендритов серебра, выросших при 600° С и той же напряженности приложенного поля. Дендриты состоят из двух групп серебряных ветвей. Через некоторое время на высоте ~9 *мм* эти ветви сомкнули кроны, а на верхушке их образовался совершенно черный рыхлый слой *4*. Такого рода слои появлялись иногда после длительного приложения напряжения к образцу при 600° С, когда уже все серебро уходило в толщу образцов. Напряженность поля между верхушками дендритов и анодов заметно возрастала (при неизменном приложении *U*). Возможно, что при этих условиях происходило окисление серебра и оно отлагалось в виде Ag_2O. Вместе с блестящими металлическими кустиками черные слои в силу контраста придают образцам колоритный вид.

Следует заметить, что отложившиеся дендриты серебра в кварце стойко сохраняются. Так, в течение 9 лет не было замечено их деградации.

Золото на анод наносилось пастой из коллоидного раствора и органической связки. При 600—800° С связка улетучивается и золото восстанавливается. Чтобы получить на анодной стороне слой золота достаточной толщины, нанесение пасты перед подключением под напряжение производилось 3—5 раз.

При температурах порядка 800° С и $E=150$ *в/мм* золото внедряется в кварцевое стекло, окрашивая его в ярко-розовый цвет. Причем окраска получается не сплошной, а полосатой, по силовым линиям приложенного электрического поля (рис. 9-9, *I*). В объеме стекла при этом образуются и отдельные вкрапления *1* с диаметром в доли миллиметра и больше. Отложение же золота на катоде происходит при более высоких температурах после того, как розовые полосы дойдут до катода. Если при этом на катоде уже имеются дендриты из серебра, то они окрашиваются в цвет металлического золота. Внедрение этого металла зависит от сорта кварцевого стекла. В некоторые сорта золото внедряется очень медленно даже при 900° С.

При 800° С и $E \approx 150$ *в/мм* за время ~ 290 *ч* у одного образца на отделении примерно 2 *мм* от катода образовалась розовая ширма в виде парашютика (*2* на рис. 9-9, *II*). Образование ее, по-видимому, связано с эмиссией электронов со стороны катода *3*. Ионы золота при продвижении к катоду создают объемный положительный заряд. Разность потенциалов у катода увеличивается и условия для эмиссии облегчаются.

При повышении температуры интенсивность процесса внедрения ионов золота в толщу кварца сильно увеличивается. При разрезывании образцов алмазными дисками никаких нарушений сплошности при внедрении золота не наблюдалось. Образцы боль-

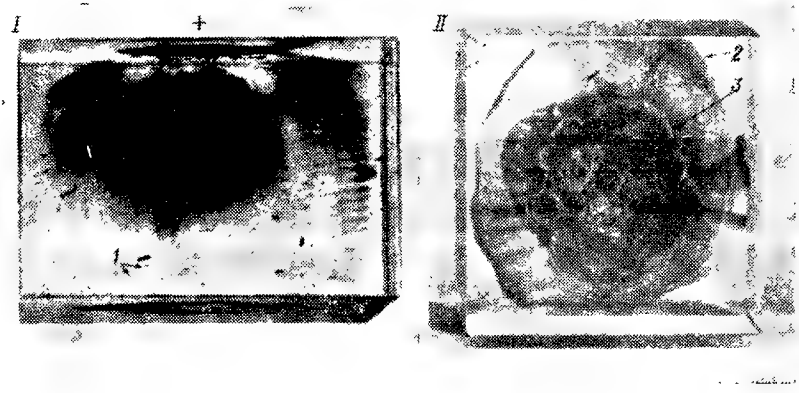


Рис. 9-9. Фотографии образцов из кварцевого стекла с внедренным золотом

ших размеров можно разрезать на более мелкие и отполировать. Было установлено, что при указанных условиях ионы золота могут так же, как и ионы Ag, передвигаться по поверхности и в некоторых случаях образовать у катода небольших размеров разветвленные фигурки.

Опыты по внедрению палладия производились по такой же методике. Хлористый палладий растирался в агатовой ступке вместе с канифолью. К этой смеси добавлялся скипидар. Полученная паста наносилась на анодную сторону образцов. Восстановление палладия производилось при $t = 1000°$ С. Приготовленные образцы размещались между электродами из нержавеющей стали, но не непосредственно, а через прокладки из металлического палладия.

При температуре 850° С и $E \approx 150$ *в/мм* за несколько десятков часов испытаний в кварцевом стекле иногда образовывался веер тонких нитей дымчатого цвета, которые располагались по направлению силовых линий электрического поля. На отделении нескольких миллиметров от анода рост нитей прекращается и вместо них образуются слои, примерно перпендикулярные силовым линиям.

Еще через несколько десятков часов испытаний так же, как и при внедрении золота, образовываются ширмы в виде парашютиков.

При повышении температуры до 1000° С, но при той же E ионы палладия получают возможность перемещаться до катода. Слоистость исчезает, на катоде вырастают красивые кустики — дендриты

Рис. 9-10. Фотографии образцов из кварцевого стекла со следами внедрения палладия

желтоватого цвета, чем-то напоминающие саксаул (рис. 9-10, *I*). Форма их при такой температуре зависит от сорта кварцевого стекла. Дендриты могут отложиться и в виде паутины или плесени тоже дымчатого цвета.

При температурах ~1000° С большую роль начинает играть электролитическое перемещение ионов кремния и, видимо, это обстоятельство в некоторой мере определяет форму дендритов. В слоях повышенного внедрения, как можно предполагать, палладий закрепляется как PdO после разрыва связей Si -O -Si или

в дефектных местах с ненасыщенными валентностями кислорода. Механизм внедрения в целом остается не совсем ясным. Электроны, захватываемые акцепторными центрами на поверхности образца у атомов металлов, по-видимому, остаются связанными с ними, образуя как бы двойной слой. При тепловых колебаниях ионы попадают в тетраэдрические полости и начинают продвижение к катоду. Часть же электронов при этом возможно переходит на анод. Нельзя исключить и возможные случаи попадания в полости не ионов, а атомов металла. Захват валентных электронов у них тогда осуществляется уже центрами захвата в дефектных местах структурной сетки или кристаллической решетки — у кристаллических диэлектриков.

При внедрении в кварцевое стекло серебра и палладия получаются образцы с темно-желтой окраской, изменяющейся при солнечном свете. Наведенная окраска при затенении пропадает. Фотография одного образца с серебряными дендритами внизу и палладиевыми наверху показана на рис. 9-10, *II*. Весьма оригинальные получаются комбинации с серебряными кустиками и розовыми слоями в отдельных местах от внедрения золота.

Можно смешивать пасты различных металлов. Интересно, что, например, из смеси Ag и Pd при 600° С вначале уходят в толщу стекла преимущественно ионы Ag. Палладий остается на поверхности. В этом случае происходит как бы просеивание через сито. После прохождения ионов серебра, по-видимому, в кварцевом стекле происходят необратимые изменения в структурной сетке. Создается впечатление, что в местах прохождения Ag^+ она несколько разрыхляется. Последующее внедрение в такое стекло других металлов происходит при меньших температурах.

При 900° С и $E = 150$—200 *в/мм* внедрения платины в кварцевое стекло не происходит. В данном случае следовало бы проводить опыты при непрерывном облучении слоя платины, например рентгеновскими лучами, чтобы ионизировать атомы этого металла. Не отмечено и внедрения индия при 600—800° С, и $E \approx 200$ *в/мм*.

Внедрением в кварцевое стекло различных металлов можно получить камни типа самоцветов, не встречающиеся в природе. При этом не исключено, что при внедрении металлов в кристаллический кварц его электрические характеристики изменятся.

В природных условиях встречается много полудрагоценных камней с основой из двуокиси кремния. Такие камни, как известно, имеют различную окраску. Можно назвать, например, халцедон, похожий на янтарь сердолик, темно-зеленую плазму, зеленоватый с красными вкраплениями гелиотроп, яшму, агат, молочного цвета полосатый оникс, фиолетовый или голубовато-розовый аметист и др. Путем принудительного внедрения металлов в структурную сетку кварцевого стекла этот список камней типа самоцветов можно значительно пополнить.

9-4. Кристаллизация серебра, золота и палладия на поверхности твердых диэлектриков

Кроме металлизации поверхностей твердых диэлектриков, серебро, как известно, применяется и для пайки металлов. Поэтому процессы его кристаллизации должны представлять интерес как в отношении возможного разрушения металлического покрытия электродов, так и нарушения герметичности слоев у различного рода корпусов, мембран и т. д.

Опыты показали, что при $t \leqslant 300°$ С процессы кристаллизации слоев серебра протекают очень медленно, но делаются хорошо заметными через несколько сот часов при температурах больше 300° С. Чем выше температура, тем интенсивнее

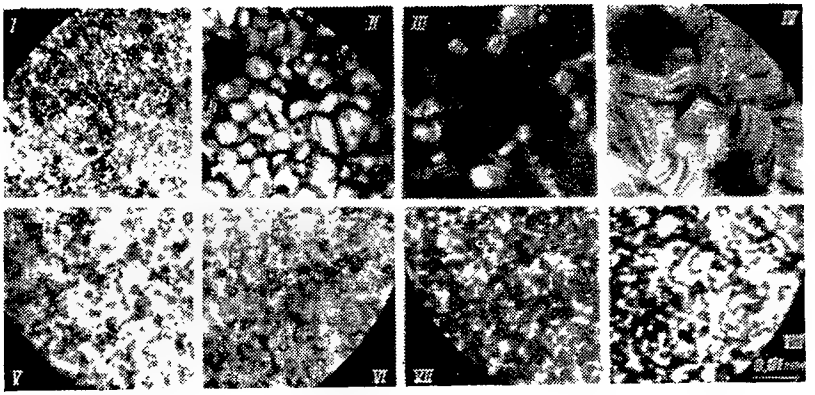


Рис. 9-11. Микрофотографии слоев из Ag, Au и Pd на подложках из различных диэлектрических материалов

кристаллизация. Опыты в этом направлении проводились с образцами из кварцевого стекла, стеатита Б-17 и монокристалла Al_2O_3 [9-7].

Испытывались покрытия из серебра, золота, палладия и смеси палладия с серебром. Как до, так и после прогревания образцов производилось фотографирование слоев через микроскоп.

Полученные микрофотографии приводятся на рис. 9-11. Пояснения к ним даны в табл. 9-3.

Таблица 9-3

Пояснения к микрофотографиям на рис. 9-11

Номера микрофотографий	Подложка	Металлический слой	Температура прогрева, °С	Продолжительность испытаний, *ч*
I	Кварцевое стекло	Серебро	400	0,5
II	То же	»	600	192
III	»	»	800	69
IV	Монокристалл Al_2O_3	»	800	69
V	Радиостеатит Б-17	Золото	800	0,17
VI	То же	»	600	600
VII	»	Палладий	1000	0,17
VIII	»	»	600	600

Из табл. 9-3 и рис. 9-11 видно, что при 400° С за 30 *мин* обозначались только признаки гранулирования серебра (*I*). При 600° С за время 192 *ч* грануляция выступает весьма отчетливо (*II*). У многих гранул различается слоистая структура. Серебро при миграции в пределах слоя скапливается в этих гранулах-ячейках и кристаллизируется с выходом винтовых дислокаций.

Прогревание образцов из кварцевого стекла при 800° С в течение 69 *ч* закончилось почти полным нарушением слоя (*III*). От него остались только отдельные фрагменты. Часть серебра ушла в глубь стекла, а остальное скопилось на отдельных «островках». Сложное строение этих островков хорошо различимо.

Уже сообщалось о том, что серебро в монокристалл Al_2O_3 почти не внедряется. Поэтому процессы его кристаллизации на поверхности не должны усложняться внедрением в толщу. Как видно из микрофотографии *IV* слоистое строе-

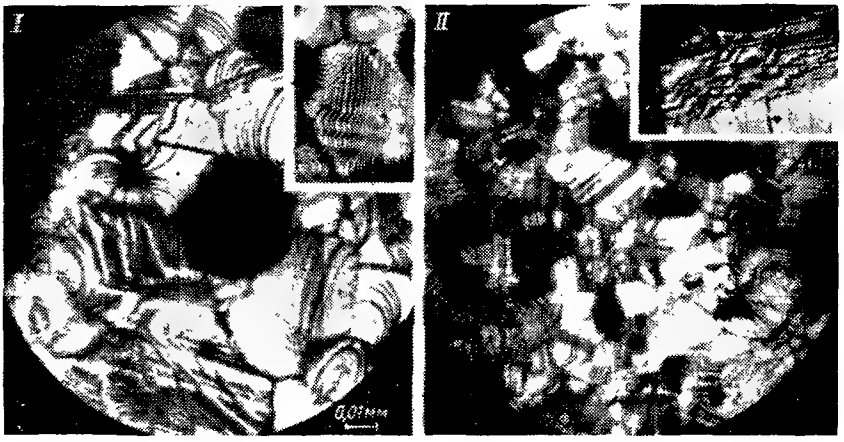


Рис. 9-12. Микрофотографии слоев серебра на поверхности кристаллического кварца после длительного прогревания

ние гранул на поверхности Al_2O_3 действительно получилось более отчетливым. При увеличении времени прогревания размер гранул увеличивается.

При той же температуре 800° С в течение 200 *ч* испытывалось металлическое покрытие из Ag (80%) и Pd (20%) на той же поверхности монокристалла Al_2O_3. Оказалось, что группирования серебра за указанный срок почти не происходило. Атомы Pd, видимо, делают серебро менее подвижным и препятствуют его кристаллизации.

Слои из золота и палладия наносились на полированные поверхности образцов из радиостеатита Б-17. Предварительный прогрев в течение 10 *мин* для восстановления Au производился при 800° С, а для Pd — при 1000° С за то же время. По микрофотографиям *V*—*VIII* видно, что за срок 600 *ч* прогревания при 600° С заметной грануляции слоев не произошло. Наоборот, наблюдалось некоторое дробление групп золота и палладия в слое на более мелкие звенья.

Хорошо известно, что кристаллический кварц анизотропен. Электрические свойства его, например, не одинаковы в направлении оптических осей. Опыты показали, что и в отношении кристаллизации серебра на поверхности имеются некоторые различия.

Испытывались металлизированные серебром пластинки, вырезанные из кристалла кварца по углам АТ—35° и 18°35′ по отношению к оптическим осям. Микрофотография рис. 9-12, *I* снята после испытаний пластин среза АТ—35° при 800° С в течение 300 *ч*, а *II* — после 378 *ч* и при той же температуре (срез 18°35′). Из микрофотографий видно, что у пластин среза АТ—35° кристаллизация серебра происходит в основном по граням винтовых дислокаций, а у пластин среза 18°35′ — по уступам ступеней. На микрофотографии *I* хорошо заметно сра-

щивание отдельных дислокационных узлов. Видимо, таким механизмом внизу микрофотографии образовалась сложная фигура в виде пучка монтажных проводов в радиотехнической установке. Сплошность металлического слоя за время прогревания оказалась сильно нарушенной. Наиболее характерные узлы из других аналогичных микрофотографий показаны на врезках в верхних углах *I* и *II* рис. 9-12 [9-7].

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

10-1. Изменение структуры кварцевого стекла при внедрении водорода

При внедрении ионы Ag, Au и Pd в кварцевом стекле стимулируют кристаллизацию. Способны ли сделать то же самое атомы и ионы водорода? Размеры их сравнительно малы и они должны легко проникать в толщу кварцевого стекла.

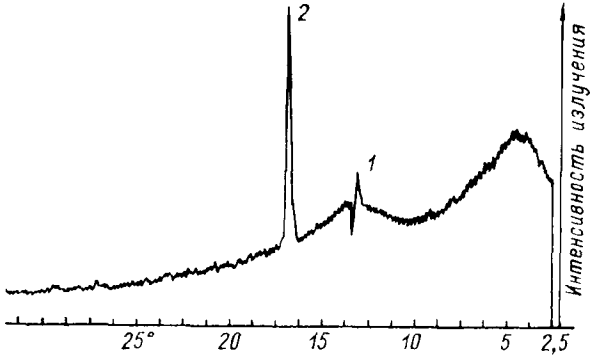


Рис. 10-1. Рентгенограмма образцов из кварцевого стекла после прокаливания в водороде

Соответствующие опыты проводились с полированными пластинками толщиной 0,5—1,5 *мм* из кристаллического и стекловидного кварца. Пластины кристаллического кварца были вырезаны под углом AT — 35° и 18°30′ по отношению к оптическим осям кристалла. Образцы прокаливались в специальных водородных печках при температуре 1000° С в течение 5 *мин*. Охлаждение продолжалось 40 мин. Структурные изменения фиксировались рентгеновским анализом.

Рентгенограммы, снятые у образцов из кварцевого стекла до прокаливания в водородной среде, регистрировали обычную аморфную структуру. На рентгенограммах образцов, прокаленных в водороде, фиксировались явно выраженные дифракционные максимумы, характерные для поликристаллической структуры (рис. 10-1) [10-1]. Если на эталонной рентгенограмме порошка α-кварца интенсивность наибольшего дифракционного максимума (пика) *2*, соответствующего межплоскостному расстоянию *3*, 343 Å, принять за 100, то максимум *1*, соответствующий межплоскостному расстоянию 4,26 Å, должен быть равен 35. Максимумы *1* и *2* образца (рис. 10-1) соответствуют тем же межплоскостным расстояниям, но отношение интенсивностей получилось иным. Другие максимумы не обнаружены вовсе. Поэтому можно предполагать, что при столь непродолжительном прокаливании образцов в водороде в отдельных микрообъемах происходил начальный процесс образования структуры α-кварца.

После такого же прокаливания образцов из кристаллического кварца изменений в структуре не обнаружено (в пределах точности рентгеновского анализа с автоматической записью). В процессе плавления кристаллического кварца некоторые мостиковые связи решетки Si — O несомненно разрываются. Рассмотрим четыре кристаллические ячейки кварца *I—IV* (рис. 10-2). Поскольку каждый ион кислорода связывает два иона Si, то при таких разрывах вероятно образование групп из одного Si и двух O.

При этом будет существенным положение с валентными электронами. Известно, что некоторые атомы после присоединения электрона более устойчивы, чем в нейтральном состоянии (сродство электронов к атому). Для ионизации отрицательного иона кислорода, нужна, например, затрата сравнительно большой энергии (3,8 *эв*). По имеющимся литературным данным связи Si — O — Si в кварце не только ионные, но и ковалентные. Для упрощения примем их только ионными.

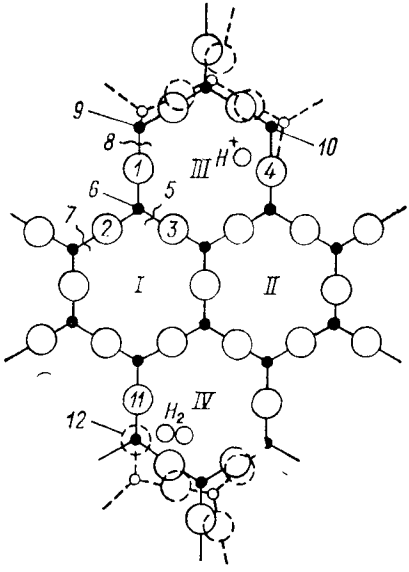


Рис. 10-2. Проекция решетки кристаллического кварца. Большие светлые кружки — ионы кислорода; маленькие черные — ионы кремния

Предположим, что произошел разрыв мостика в месте *5* (рис. 10-2). При этом наиболее вероятно валентный электрон связи Si—O останется у кислорода. У иона же Si *6* будет при этом избыточный положительный заряд. Весьма возможно, что при разрыве второй связи в месте *7* валентный электрон от иона кислорода *2* перейдет к Si и тогда остаток тетраэдра *1, 2, 3* будет в электрическом отношении нейтральным. В случае третьего разрыва в месте *8* ион кислорода *1* также сохранит валентный электрон. Тогда часть тетраэдра *6, 1, 2* и *2′* (*2′* — за плоскостью рисунка) будет заряжена отрицательно и поэтому увеличится вероятность разрыва связи *6—2′*, но ион кислорода унесет с собой и валентный электрон. Остаток рассматриваемого тетраэдра, вероятно, будет в электрическом отношении тоже нейтральным.

Таким образом, при плавлении кристаллического кварца наиболее вероятно образование комбинаций с двумя ионами кислорода, имеющими по одному лишнему электрону на внешних орбитах, и одним ионом кремния с двумя избыточными положительными зарядами.

При плавлении ($t \approx 1700°$ C) на распределение валентных электронов у неполных тетраэдров значительное влияние должны оказать процессы термической ионизации ионов кислорода. Некоторое количество электронов, которые будут образовываться при этом, может быть захвачено ионами Si. Часть же ионов кислорода останется без захваченных валентных электронов. Чем длительнее будет происходить варка кварцевого стекла, тем большее количество неполных тетраэдров перейдет к новому равновесному состоянию.

В процессе остывания расплава и формирования структурной сетки кварцевого стекла из неполных тетраэдров SiO_2 вероятными комбинациями будут и такие, у которых например, против иона кислорода (*I* ячейка *III*) валентным электроном на орбите будет противостоять ион кремния *9* без избыточных зарядов. Мостиковая связь при этом не может осуществиться и октаэдр будет деформирован. Возможно также, что иону кислорда *4* без валентного электрона на внешней орбите будет противостоять ион кремния *10*, у которого также нет валентного электрона. В этом случае мостиковая связь тоже не может сформироваться. Октаэдр *III* будет деформирован больше (см. верхнюю часть *III* вычерченную штриховыми линиями). Недеформированный октаэдр обозначен сплошными линиями. Нижняя часть октаэдра *III* условно показана недеформированной.

Рассмотрим теперь, что произойдет, если в полость октаэдра *III* проникнет атом или молекула водорода. При тепловых перебросах атом H может приблизиться к иону кислорода *4* с ненасыщенной валентностью и образовать с ним связь H — O. Электрон от H перейдет к кислороду *4*. При температуре окружающей среды 1000° C имеется вероятность диссоциации этой связи. Если электрон при диссоциации останется у кислорода, то мостиковая связь *10—4* может восстановиться. Ион H^+ при тепловых колебаниях может быть переброшен к иону кислорода *1* и забрать у него валентный электрон. В ячейке *III* при этом создадутся благоприятные условия для восстановления и второй мостиковой связи *9—1*, а ион H^+ рекомбинирует. Если такое восстановление произойдет во многих соседних ячейках, то образуется зародыш кристаллической структуры.

Из изложенного следует, что в сетке из деформированных октаэдров SiO_4 плавленного кварца атомы или молекулы водорода являются лишь как бы переносчиками электронов или катализаторами. Возможно, что нечто подобное имеет место и при внедрении в кварцевое стекло некоторых металлов.

Несмотря на то, что плавление горного хрусталя при варке кварцевого стекла производят с откачкой воздуха, необходимо считаться с вероятным захватом осколками тетраэдров кислорода из воздуха. При излишке кислорода (против стехиометрического) в момент остывания расплава возможны комбинации, показанные в ячейке *IV* рис. 10-2, когда кислородному иону *11* будет противостоять кислородный же ион *12*. При этом возможны три комбинации: 1) у иона *11* остался валентный электрон, а у *12* — нет; 2) оба иона *11* и *12* имеют по валентному электрону и 3) оба без электронов. Во всех случаях при остывании и формировании сетки октаэдр будет сильно деформирован и особенно во втором варианте. Деформированная часть ячейки *IV* вычерчена штрихами.

При попадании водорода в полость *IV* может произойти образование молекулы воды, которая разместиться в октаэдрической полости или в двух соседних [10-2], а разорванная мостиковая связь у октаэдра может восстановиться или сразу или посредством переноса заряда другими атомами и молекулами водорода. В случае большого числа восстановлений в микрообъемах также будет образовываться поликристаллическая структура. Возможны при этом и комбинации, когда мостиковая связь будет продолжать оставаться разорванной радикалами HO^- на концах. Такие комбинации фиксируются по поглощению инфракрасных лучей.

Аморфизацию кристаллического кварца при плавлении можно таким образом ориентировочно представить случайными сочетаниями частей тетраэдров из Si и O в момент остывания расплава. Некоторую роль, как отмечалось, играют и захваты ионами Si кислорода из воздуха. При случайном группировании этих и других осколков могут образовываться пятиугольные, восьмиугольные и другие комбинации. Естественно, что будут присутствовать и правильные октаэдры, а также небольшие кристаллитные группы.

10-2. Изменение интенсивности теплообмена через диэлектрик в электрическом поле

Как показали опыты, в сильных электрических полях у некоторых диэлектриков не остается неизменной и теплопроводность.

Рассмотрим металлический стержень *1* в среде твердого диэлектрика *2* (рис. 10-3). Предположим, что в стержне за единицу времени выделяется некоторое количество тепла и через диэлектрик рассеивается в окружающее пространство. Допустим далее, что длина стержня достаточно велика и условия теплообмена на концах не вносят значительных искажений.

Температура слоев диэлектрика *2*, соприкасающихся с подогреваемым стержнем *1*, будет равна температуре стержня t_1, а слоев, соприкасающихся с металлической оболочкой *3*, — темпера-

туре t_2. В изолирующем слое будет перепад температур $t_1 - t_2$ при температуре окружающей среды t_3. При непрерывном и равномерном подогреве стержня через некоторое время устанавливается тепловое равновесие, характеризуемое постоянством температур.

Как изменится эта температура и условия теплоотвода, если при прочих неизменных условиях приложить к диэлектрику постоянное электрическое поле напряженностью E? Для определенности примем, что поверхность диэлектрика, соприкасающегося с окружающей средой, окружена металлической заземленной оболочкой.

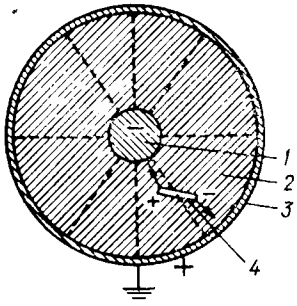


Рис. 10-3. Схема расположения нагреваемого металлического стержня внутри полярного диэлектрика при наложении постоянного электрического поля

Ясно, что в диэлектрике произойдет поляризация. У полярного диэлектрика на каждый его диполь будет действовать электрическое поле. Если при тепловых колебаниях постоянные диполи окажутся повернутыми по отношению к направлению поля на некоторый угол (рис. 10-3), то возникнет пара сил *4*, стремящихся ограничить амплитуду колебаний этих диполей. При таком ограничении передача тепла от стержня должна несколько тормозиться.

Из электродинамики известно, что в диэлектрике, помещенном в электрическое неоднородное поле, возникает пондермоторная сила, стремящаяся переместить диэлектрик в область наибольшей напряженности поля. Эта сила, отнесенная к единице объема,

$$f = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \nabla E^2.$$

Она в какой-то степени и должна ограничивать тепловые колебания поляризованных атомов и постоянных диполей.

Соответствующие опыты проводились по схеме на рис. 10-4 с отрезками кабеля 35 *кв*, длиной 6 *м*. Слабополярная изоляция толщиной (по радиусу) 12 *мм* состояла из обычной кабельной бумаги, пропитанной масляно-канифольным компаундом. Токоведущая жила *1* была выполнена из скрученных медных проволок. На концы ее были напаяны наконечники и соединены (сболчены) соединительным проводом *2* тоже из медных проволок и такого же сечения. Этот провод вместе с жилой кабеля образовал замкнутый виток. На концах отрезка кабеля были подмонтированы фарфоровые муфты *3*, чтобы изолировать жилу от свинцовой оболочки, которая заземлялась. С этой оболочки были сняты все защитные покровы.

Замкнутый виток затем помещался в ярмо нагрузочного трансформатора *14* и служил его вторичным витком. Первичная обмотка трансформатора *12* подключалась к электрической сети *13* через автотрансформатор [10-3].

Для разогрева жилы *1* по ней пропускался нагрузочный ток низкого напряжения. Поскольку свинцовая оболочка кабеля была разомкнута, по ней токи не текли. Сила нагрузочного тока измерялась клещами Дитца и во время опытов поддерживалась постоянной (постоянный источник нагрева жилы кабеля).

Состояние, когда количество выделявшегося в жиле тепла было равно теплу, рассеиваемому оболочкой кабеля (тепловое равновесие), устанавливались примерно через 5 *ч*. После этого срока температура свинцовой оболочки уже не изменялась.

В нескольких местах на этой оболочке по обе стороны от нагрузочного трансформатора *14* были расположены термосопро-

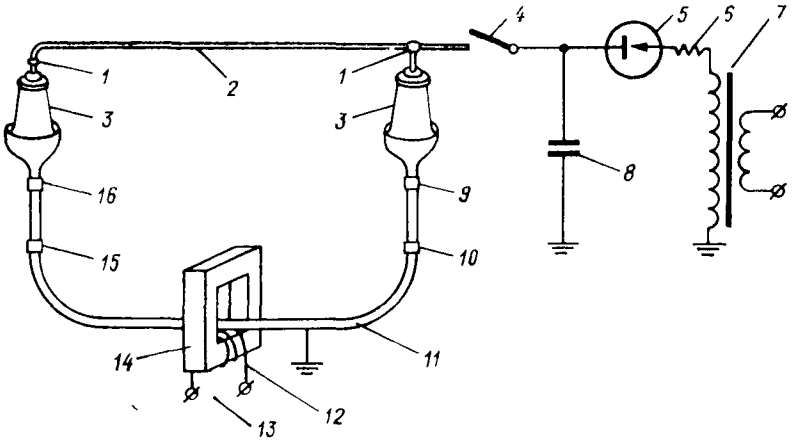


Рис. 10-4. Схема опытов для обнаружения эффекта уменьшения теплообмена в диэлектрике при наложении постоянного электрического поля

тивления в виде манжет (*9*, *10*, *15*, *16*), которыми оболочка кабеля плотно обжималась. Регистрация температуры производилась гальванометром, соединенным с термосопротивлениями по мостовой схеме. Эти манжеты, соединительные провода и гальванометр соответствующим образом экранировались. Для контроля на свинцовой оболочке *11* были еще укреплены несколько ртутных термометров.

После установления теплового равновесия, когда температура оболочки кабеля *11* при неизменном нагрузочном токе в течение одного часа не менялась (приблизительно через 6 *ч* после начала опыта), без отключения нагрузочного тока замыканием ключа *4* на жилу кабеля *1* подавалось постоянное напряжение 100 *кв* от выпрямителей установки с высоковольтным трансформатором *7*, кенотроном *5*, ограничивающим сопротивлением *6* и высоковольтным конденсатором *8* емкостью 0,1 *мкф* для сглаживания колебаний напряжения при однополупериодном выпрямлении.

Если бы не было влияния электрического поля на теплопроводность слабополярной пропитанной кабельной бумаги, то темпе-

ратура оболочки *11* по-прежнему оставалась бы без изменения. Систематические измерения, однако, показали, что при подключении на жилу кабеля сечением 95 *мм*^{2} постоянного напряжения 100 *кв* относительно заземлений свинцовой оболочки происходило заметное охлаждение последней. Ход изменения температуры оболочки представлен кривыми рис. 10-5. Они записаны при двух значениях нагрузочного тока. Установившаяся температура оболочки *11* при нагрузочном токе 330 *а* была равна 35,8° С, а при 280 *а* — 30,8° С.

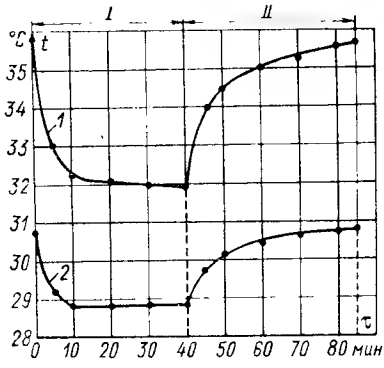


Рис. 10-5. Кривые изменения во времени температуры свинцовой оболочки кабеля после подключения (участок *I*) и отключения (участок *II*) постоянного напряжения 100 *кв*

1 — при нагрузочном токе 330 *а*; *2* — при нагрузочном токе 280 а

Из рис. 10-5 видно, что за 10 *мин* эта температура при подключении 100 *кв* снизилась в первом случае примерно на 4° С, а во втором — на 2° С.

По истечении 40 *мин* высокое напряжение было отключено, а нагрузочный ток по-прежнему не изменялся. Температура оболочки кабеля снова за последующие 50 *мин* возросла до первоначальной. Несомненно, что некоторое снижение интенсивности отвода тепла диэлектриком от жилы кабеля ведет к ее дополнительному нагреванию.

Это обстоятельство, возможно, окажется полезным учитывать при передаче энергии постоянным током высокого напряжения подземными или подводными бумажно-масляными кабелями со свинцовой оболочкой. При протяженных, например, подводных, трассах, когда кабели часто прокладываются по неровному дну водоемов с перепадом по высоте в несколько метров, придется считаться с возможностью стоков пропиточных масс из участков выше расположенных в ниже расположенные участки.

Предельно допустимая величина нагрузочного тока на кабель зависит от температуры токоведущей жилы. При этой температуре внутреннее давление под свинцовой оболочкой кабеля не должно превышать 1 *атм*. В случае повышения температуры жилы выше допустимой, вязкость пропиточной массы уменьшается и облегчается ее стекание из вышерасположенных участков. При избытке этой массы в нижерасположенных участках внутреннее давление в кабеле может достигнуть величины в несколько атмосфер. Последнее повлечет необратимое расширение свинца. Образовавшиеся пустоты при таком расширении будут снова заполнены пропиточной массой, произойдет новое расширение и т. д. до разрыва свинцовой оболочки и выхода кабеля из строя. Непостоянство нагрузки кабеля ускоряет эти процессы. Более подробно об этом изложено в [10-4].

10-3. Электронный парамагнитный резонанс в некоторых твердых диэлектриках

Электронный парамагнитный резонанс очень широко применяется в физике, химии и биологии. При помощи его получены интересные данные, касающиеся электрических свойств радиокерамических диэлектриков. Эти данные в отношении старения изоляции, например, дополняют материал, изложенный в гл. 7. Явление парамагнитного резонанса, как известно, наблюдается только в веществах с парамагнитными примесями.

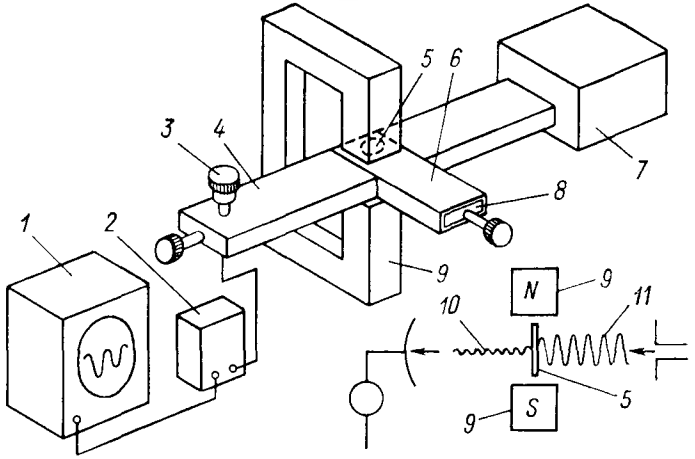


Рис. 10-6. Схематический рисунок установки для регистрации электронного парамагнитного резонанса

Предположим, что поглощающим (исследуемым) веществом является пластинка *5* (рис. 10-6) и через нее проходит радиоволна *11* с частотой ν. При действии на пластинку *5* сильного поля постоянного магнита *9* в ней при определенной напряженности H происходит поглощение энергии радиоволны *11*. Амплитуда ее после прохождения пластины *5* уменьшается *10*. Без действия внешнего магнитного поля поглощения не происходит.

Известно также, что вращающийся вокруг своей оси электрон имеет механический момент — спин и магнитный момент.

Спин электрона $p_s = hs/(2\pi)$, где h — постоянная Планка, а s — спиновое квантовое число, оно принимает только значение $\pm 1/2$. Собственный магнитный момент электрона связан с p_s соотношением:

$$\mu_s = \frac{e}{mc} p_s = \frac{eh}{4\pi mc} = 9{,}27 \cdot 10^{-21}, \ эрг/гс.$$

Здесь c скорость света. Это значение μ_s называется магнетоном Бора.

Поскольку все атомные процессы имеют квантовый характер, то и сами атомы или молекулы могут находиться только в одном

из разрешенных состояний с дискретными значениями механического и магнитного моментов.

Вращающийся по орбите электрон приобретает еще и орбитальный магнитный момент

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi mc} l,$$

где l — орбитальное квантовое число ($l=0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$). Собственный магнитный момент ядра

$$\mu_I = \frac{eh}{4\pi m_I c} I,$$

где I — ядерное спиновое число, для данного ядра оно принимает значения, кратные $^1/_2$.

Суммарный магнитный момент атома состоит из векторной суммы всех моментов, но из них ядерный по сравнению с электронным мал, поскольку масса ядра в $10^3 \div 10^4$ раз больше электрона. Без учета μ_I векторная сумма будет включать в себя только орбитальные и спиновые моменты μ_j всех электронов атома.

Под действием внешнего постоянного магнитного поля магнитный момент μ_j атома будет вращаться вокруг направления этого поля с прецессией. Так же вращается в поле силы тяжести и волчок, если его ось немного наклонить. Угловая скорость движения магнитного момента атома по прецессии зависит от напряженности внешнего магнитного поля: $\omega = \gamma H$.

Угол наклона прецессирующего магнитного момента не произвольный, а тоже определяется правилами пространственного квантования. Проекция этого момента μ_j на направление внешнего магнитного поля должна быть

$$\mu_j \cos(\vec{\mu_j}\vec{H}) = g\beta M_j,$$

где g — коэффициент, зависящий от доли участия в суммарном моменте атома μ_j орбитальных и спиновых магнитных моментов; β — магнетон Бора и M_j — магнитное квантовое число. Оно принимает значения $M_j = -j; -(j-1); \ldots; +(j-1); +j$. Здесь j — число магнетонов Бора в атомном магнитном моменте. Следовательно, момент μ_j может прецессировать под одним из $2j+1$ возможных углов.

Движение по прецессии увеличивает энергию атома W_a

$$W = W_a + \mu_j H \cos(\vec{\mu_j}\vec{H}) = W_a + g\beta H M_j.$$

Поскольку M_j имеет $2j+1$ значений, то в магнитном поле каждый энергетический уровень атома расщепляется на $2j+1$ подуровня (зеемановских). Энергетические интервалы их $\Delta W = g\beta H$.

Таким образом, внешнее магнитное поле определенным образом ориентирует суммарный магнитный момент μ_j атома, увеличивает энергию последнего и вызывает появление подуровней.

В таком положении при сравнительно небольших затратах энергии оказываются возможными переходы с одного уровня на другой. Если энергия кванта прикладываемой радиоволны с частотой ν будет равна энергии перехода, то магнитная составляющая ее электромагнитного поля, взаимодействуя с прецессирующим магнитным моментом атома, изменяет угол прецессии и переводит атом на более высокий уровень подгруппы. При этом будут затрачиваться определенные порции энергии $h\nu=\Delta W=g\beta H$, а частота радиоволны из этого соотношения должна быть $\nu=g\beta H/h$. Совокупность таких атомов в парамагнитном веществе будет вести себя схожим образом.

Подобного рода избирательное (резонансное) поглощение энергии радиоволны называется электронным парамагнитным резо-

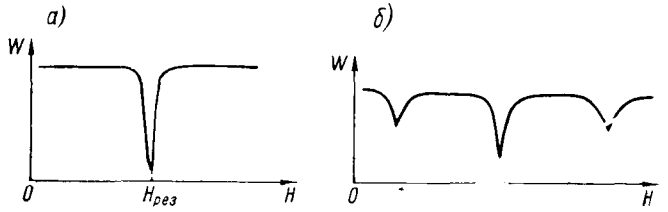


Рис. 10-7. Спектры резонансного поглощения парамагнитным веществом: *а* — магнитный момент атома создан одним неспаренным электроном; *б* — ион трехвалентного хрома в искусственном монокристалле Al_2O_3 (рубине)

нансом (ЭПР). Это явление в 1945 г. было открыто Завойским [10-5]. При напряженности внешнего магнитного поля $H=10^3$э ЭПР получается при частотах сантиметрового диапазона. Для ядерного магнитного резонанса эта частота должна быть в $10^3 \div 10^4$ раз больше.

Затрачиваемая энергия на переходы в конечном счете переходит в тепловую энергию всей совокупности атомов вещества посредством механизма спин-решетчатой релаксации.

Если магнетизм атома вызван одним неспаренным спином, то спектр резонансного поглощения будет состоять из одной линии (рис. 10-7, *а*). Этот спектр будет определяться фактором спектроскопического расщепления g и формой линий поглощения. При одном спине $g\approx 2$. При значительном же электростатическом взаимодействии атомов электрические поля искажают орбиты электронов. Тогда спектр ЭПР будет состоять уже не из одной, а из нескольких линий (тонкая структура). На рис. 10-7, *б*, например, показан спектр ионов трехвалентного хрома в искусственном монокристалле рубина (Al_2O_3). Спектр записан при частоте 10^{10} *гц*.

Магнитное поле ядра, взаимодействуя с магнитными моментами своих электронов или электронов соседних атомов, может еще расщепить зеемановские подуровни на $2I+1$ сверхподуровень. Тогда в спектре ЭПР появятся дополнительные линии сверхтонкой структуры.

Установка для наблюдения ЭПР в сантиметровом диапазоне длин волн показана на рис. 10-6. Энергия от генератора сантиметровых волн *7* по волноводу *4* передается в резонатор *6*, куда между полюсами электромагнита *9* помещается исследуемое вещество *5*. В резонаторе на парамагнитное вещество действует магнитная составляющая радиочастотного поля и перпендикулярное к ней поле постоянного магнита *9*. Кристаллический детектор *3* — на другом конце волновода. Ток высокой частоты через усилитель *2* подключается к регистрирующему прибору *1*. Цифрой *8* обозначен поршень для настройки [10-6].

Спектр ЭПР снимают в двух координатах. По оси ординат обычно записывается производная интенсивности поглощения энергии радиоволн, а по оси абсцисс величина, зависящая от магнитного поля. Для точного определения g-фактора используют сигнал дефинилпикрилгидрозила (ДФПГ). По этому сигналу $g=2{,}0036$. Относительно него находят положение регистрируемых линий спектра. Спектр ЭПР на радиоспектроскопе может быть записан при содержании в образце $10^{-11} \div 10^{-12}$ *г* парамагнитного вещества.

В работах [10-7 и 10-8] метод ЭПР был применен для исследования механизма старения изоляции у образцов из рутиловой керамики Т-80. Исследовались трубчатые заготовки длиной 28 *мм* с толщиной стенок 1 *мм*. Часть образцов с электродами из возжженного серебра длительно выдерживалась при $t=180°$ С и $E \approx 0{,}7$ *кв/мм*. Как только ток проводимости образцов достигал значения, близкого к предпробивному, образцы быстро охлаждались до комнатной температуры без отключения напряжения. Далее записывались спектры ЭПР при изменении магнитного поля от 1000 до 4000 *гс*. Фиксированная частота генератора СВЧ равнялась 9300 *Мгц*.

При температуре 300° К спектры исходных образцов A и состаренных $A_{ст}$ были одинаковы, с широкой, но слабой по амплитуде линией $g \approx 4{,}14$. Поэтому основные опыты проводились при 77° К.

В указанном диапазоне напряженности магнитного поля у образцов A, не подвергавшихся старению, зарегистрирован сложный спектр. Такой же по форме спектр записан и у образцов $A_{ст}$, но интенсивность некоторых линий была в 1,5 раза больше. Из этого можно было сделать вывод о том, что при старении стационарный уровень концентрации парамагнитных дефектов увеличился.

Некоторые данные по исследованию процессов старения такой же керамики и таким же методом приводятся в [10-9]. Было показано, что у образцов из Т-80 линии спектра $g \approx 1{,}93$ и 1,97 связаны с парамагнитными дефектами, образующимися в основном окисле TiO_2. Остальные линии спектра вызваны парамагнитными примесями и что поглощение энергии в рутиловой керамике при температуре жидкого азота (77° К) обязано Ti^{3+} в различном кристаллическом окружении.

О спектрах ЭПР некоторых других радиокерамических материалов имеются сведения в [10-10]. Постоянное магнитное поле при

записи изменялось в пределах 500 – 4500 *гс*. Часть записанных спектров приводится на рис. 10-8. Все они индивидуальны. По ним можно отличить один радиокерамический материал от другого. Поскольку еще затруднительно расшифровать, какие линии относятся к составляющим тонкой структуры и какие к парамагнитным примесным центрам, на спектрах указаны не точные значения g-фактора и ширины каждой линии, а только напряженности внешнего магнитного поля.

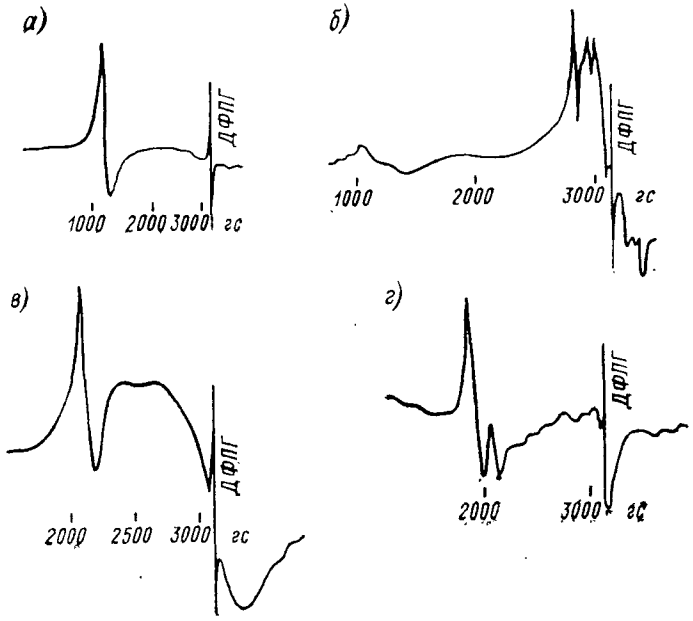


Рис. 10-8. Форма спектра электронного парамагнитного резонанса радио-керамических диэлектриков при температуре жидкого азота (77° К): *а* — титано-циркониевая керамика Т-20; *б* — перовскитовая Т-150; *в* — радиостеатит СЦ-4; *г* — ультрафарфор

Сделано предположение, что сигналы поглощения в области 3000 *гс* (чему соответствует $g \approx 2$) относятся к примесным ионам Fe^{3+}, Cr^{3+} и Ni^{2+}. Другие линии могли быть вызваны парамагнитными загрязнениями и дефектами, связанными с нарушениями структуры в кристаллических ячейках.

У радиокерамического материала Т-80 характерный спектр ЭПР был также обнаружен только после обжига. Но у СМ-1, Ш-15, Ц-70 и некоторых других как до, так и после обжига регистрировались одинаковые спектры, которые различались только по интенсивности. После обжига эта интенсивность обычно возрастала. Из этих данных следовало, что значительное количество парамагнитных примесей у перечисленных материалов содержалось уже в исходном сырье.

В некоторых же случаях после обжига парамагнитные центры «выгорали». Об этом можно было судить по исчезновению характерных линий поглощения. Например, у необожженного Ц-70 интенсивная линия шириной около 70 *гс* с *g*-фактором, близким 2,0023, после обжига не появлялась. По некоторому изменению линий спектра после обжига можно было предположить, что у радиокерамических материалов СМ-1 и Ц-70 несколько изменялась структура кристаллической фазы.

При возрастании температуры обжига концентрации парамагнитных центров у образцов из радиокерамической массы Т-900 уменьшилась, а у образцов из $BaTiO_3$ при повышении температуры от 1250 до 1450° С, наоборот, увеличилась примерно в три раза.

Была также установлена связь между интенсивностью линий спектра и надежностью в работе изготовленных из Т-20 и Т-80 конденсаторов. Чем более были интенсивны спектры ЭПР у этих материалов, тем менее были надежны конденсаторы. Можно было утверждать, что ответственными за ухудшение электрических свойств этих деталей являлись парамагнитные центры.

На основании полученных данных сделано предположение, что по линиям спектра ЭПР в сочетании с другими методами можно будет установить допустимое количество парамагнитных центров без ущерба для качества радиодеталей.

Имеются некоторые сведения о спектрах ЭПР нестехиометрического $BaTiO_3$ [10-11 и 10-12]. О спектре, обусловленном одним электроном, захваченным вакансией кислорода (*F*-центр) в слабо восстановленном рутиле (TiO_2), сообщается в [10-13]. В этой и других цитированных работах можно найти много ссылок на отечественные и зарубежные литературные источники по разбираемому вопросу.

10-4. Отрицательные дифференциальные сопротивления у некоторых твердых диэлектриков

Если в решетке кристалла четырехвалентного германия часть атомов заменить элементами третьей группы таблицы Д. И. Менделеева, например, на трехвалентный индий, то три его электрона (валентных) на внешней орбите образуют ковалентные связи с тремя электронами соседних атомов германия. Четвертая связь его при этом останется ненасыщенной. Полная ковалентная связь может возникнуть в том случае, если трехвалентный атом индия получит еще один электрон. Он может освободиться при разрыве, например, соседней ковалентной связи у атомов германия, у которых при этом будут образовываться дырки. Получив дополнительный электрон, атом индия делается отрицательным ионом. Дырки будут перемещаться и, принимая участие в электропроводности, сообщат кристаллу германия, легированному индием, свойство полупроводника с дырочной проводимостью (проводимость *p*-типа). Атомы третьей группы должны быть поэтому отнесены

к акцепторным примесям. Энергетические уровни таких примесей располагаются около границы валентной зоны.

Несколько другая ситуация получается в кристаллической решетке германия, если часть его атомов заменить элементами V группы (фосфор, мышьяк, сурьма). У таких атомов на внешней оболочке по 5 электронов. Четыре из них могут образовать ковалентные связи с четырьмя же электронами германия, а пятый останется без связи. Для отрыва его от атомов V группы требуется небольшая энергия. Такие электроны, принимая участие в электропроводности, сообщат германию свойство электронной проводимости (n-тип). Примесные атомы пятой группы таблицы Менделеева должны быть, следовательно, отнесены к донорным примесям. Энергетические уровни их располагаются вблизи от свободной зоны.

Известно [1-1], что в веществе с диэлектрической проницаемостью ε работа ионизации примесных атомов уменьшается в ε^2 раз по сравнению с такой же работой в вакууме. Для германия $\varepsilon = 15{,}8$. Следовательно, эта работа уменьшится приблизительно в 250 раз. У многих атомов работа ионизации в вакууме выражается единицами электрон-вольт, а энергия теплового движения при комнатной температуре $kT = 0{,}026$ *эв*. Поэтому ориентировочно можно считать, что при обычной температуре в германии донорные атомы отдали свои электроны и стали положительными ионами, а акцепторные — приняли недостающие и стали отрицательными ионами.

Общая концентрация отрицательных зарядов по условию электрической нейтральности полупроводника должна быть равна общей концентрации положительных зарядов. Отрицательные заряды создаются электронами n в зоне проводимости и отрицательными ионами ионизированных атомов акцепторов $N_а$, а положительные — дырками p в валентной зоне и ионизированными атомами доноров $N_д$:

$$n + N_а = p + N_д.$$

Если внутри легированного кристалла германия имеются участки с проводимостями p- и n-типа, то на границе их раздела возникает p—n-переход, в котором при определенных условиях может осуществляться прохождение электронов туннельным механизмом. Электроны при этом вследствие своей волновой природы преодолевают потенциальный барьер без затраты энергии даже и в том случае, если энергия их меньше энергии барьера. При этом чем меньше ширина барьера, тем больше его «прозрачность», т. е. тем больше вероятность имеет электрон преодолеть его. Такая ширина δ у сплавного перехода определяется концентрацией примесей в полупроводнике:

$$\delta \approx 1{,}05 \cdot 10^6 \left(\frac{\varepsilon \varphi_к}{2\pi e} \frac{N_а + N_д}{N_а N_д} \right)^{1/2},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость кристалла; e — заряд электрона и $\varphi_к$ — величина контактной разности потенциалов при контакте двух полупроводников. О величинах $N_а$ и $N_д$ упоминалось выше.

В обычных полупроводниках с концентрацией примесей $\sim 10^{14} \div 10^{18}$ *см*$^{-3}$ атомы их (примесей) в решетке удалены друг от друга на сравнительно большие расстояния и поэтому почти не взаимодействуют друг с другом. Они образуют только отдельные энергетические уровни, не расщепленные в зону. Электроны на этих уровнях не могут перемещаться по кристаллу и участвовать в электропроводности.

При увеличении концентрации примесных атомов расстояние между ними уменьшается и они начинают взаимодействовать. Уровни при этом расщепляются в примесные зоны, которые могут слиться: донорная со свободной, а акцепторная с валентной [10-14 и 10-15]. Такое состояние полупроводника называется вырожденным. Для этого концентрация примесей должна быть доведена до $10^{19} \div 10^{20}$ *см*$^{-3}$. У таких сильно легированных полупроводников уровень Ферми, вероятность заполнения которого электронами равна $^1/_2$, находится внутри или зоны проводимости (свободной), или валентной.

Ширина p—n-перехода у слабо легированных полупроводников при концентрации примесей 10^{16} *см* ^{3} равна $\sim 10^{-4}$ *см*, а вероятность туннельного прохождения электронов в p—n-переходе весьма мала. Эта вероятность для случая потенциального барьера в форме треугольника ориентировочно определится выражением:

$$\gamma \approx \exp\left(-\frac{4\delta}{3\hbar}\sqrt{2m^*_n W_g}\right).$$

Здесь m^*_n — эффективная масса электрона, $\hbar$ — постоянная, а W_g — ширина запрещенной зоны. Для полупроводников в состоянии вырождения $W_g \approx e\varphi_к$.

Вероятное количество электронов, которые пройдут через потенциальный барьер в 1 *сек*, определит плотность туннельного тока. Это количество M должно быть равно вероятности γ, умноженной на число столкновений $Д$ электронов с барьером также в 1 *сек*. При $Д = aW_g/\hbar\delta$

$$M = \frac{aW_g}{\hbar\delta}\exp\left(-\frac{4\delta}{3\hbar}\sqrt{2m^*_n W_g}\right),$$

где a — постоянная решетки кристалла.

Ширина p—n-перехода у полупроводников в состоянии вырождения равна ~ 100 Å и обратно пропорциональна концентрации примесей.

Если к такому переходу приложить напряжение, то равновесное состояние нарушится и возникнет ток, как и при радиационном облучении перехода.

Даже при приложенном напряжении U в доли вольта на столь малой ширине перехода (10^{-6} *см*) возникают большие напряженности поля. Вероятность же перехода электронов из валентной зоны в свободную туннельным механизмом по теории Зенера [10-16] с увеличением приложенной напряженности возрастает.

При снятии вольт-амперных характеристик на p—n-переходах сильнолегированных полупроводников в состоянии вырождения Эсаки впервые наблюдал появление участков с отрицательным электрическим сопротивлением [10-17 и 10-18]. Сущность этого явления заключается в том, что при увеличении приложенного напряжения на p—n-переходе, начиная с некоторого U, ток не возрастает, как бы ему полагалось, а уменьшается. Следует заметить, что об отрицательной проводимости было известно значительно раньше в связи с особенностями работы динатронов.

Эсаки высоколегированные монокристаллы германия приготовлял вытягиванием со скоростью 10 *мкм/сек* из расплава. В него добавлялся фосфад индия в количестве 0,45 –0,5 *г* на 100 *г* расплава (кристаллы n-типа), а образцы с проводимостью p-типа получал добавлением в то же количество расплава германия 0,025—0,259 *г* чистого галлия. Второй электрод диода получался путем вплавления в монокристалл n-типа при 550° С капли из сплава 0,5% галлия с индием, а в кристалл с проводимостью p-типа при 600° С капли 0,5—1% фосфора с индием. Диаметр капель равнялся $\sim$0,4 *мм*. Туннельные диоды могут быть изготовлены и из кремния, GaAs, TnSb, SiC и др.

На рис. 10-9 приведена вольт-амперная характеристика p—n-перехода у диода из пластинки германия с удельным сопротивлением 10^{-3} *ом·см*. Германий легирован мышьяком. Концентрация примеси равна $2 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$. В пластинку была вплавлена капля индия с добавлением 0,5% Ga и 0,5% Zn. Диаметр капли равнялся $\sim$75 *мкм*.

В прямом направлении, т. е. как показано на рис. 10-9, когда на вплавленную каплю индия (проводимость p-типа) подано напряжение плюс, а на пластинку (n-тип) — минус, при увеличении смещения ток быстро возрастает до наибольшего значения. Затем он резко снижается и при $U > 300$ *мв* возрастает снова [10-19]. Участок кривой с отрицательными наклонами можно представить как $I - I_0 = f(U - U_0)$. Тогда производная по U:

$$\frac{dI}{dU} = f'(U - U_0) = \frac{1}{R},$$

где $R = 1/\mathrm{tg}\alpha$ и представляет собой дифференциальное отрицательное сопротивление.

О существовании отрицательного сопротивления в образцах с проводимостью p-типа из In_2Se при напряженности приблизительно 1000 *в/см* сообщается [10-20]; из кремния, легированного платиной — в [10-21] и никелем — [10-22]. Имеются сообщения об успешных попытках изготовления из кремния n-типа с примесью кадмия

образцов, у которых величину отрицательного сопротивления можно регулировать [10-23].

Участки с отрицательным сопротивлением в вольт-амперных характеристиках, как замечалось, имеют и некоторые пленки диэлектриков. К ним относятся, например, Al_2O_3 и TiO_2 [10-24]. Такого рода образцы приготовлялись методом электролитического окисления металлического алюминия и титана. Эти металлы вначале наносились испарением в вакууме на подложки. Полученные пленки имели аморфную (стекловидную) структуру.

Оксидирование производилось в 3%-ном растворе виннокислого аммония. Для получения диодов на окисные пленки наноси-

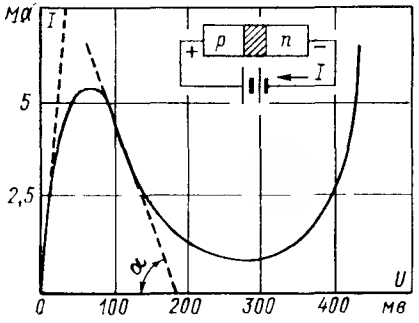


Рис. 10-9. Вольт-амперная характеристика германиевого диода. Германий легирован мышьяком. В пластинку вплавлена капля In+0,5% Ga+ +0,5% Zn; диаметр капли 75 *мкм*

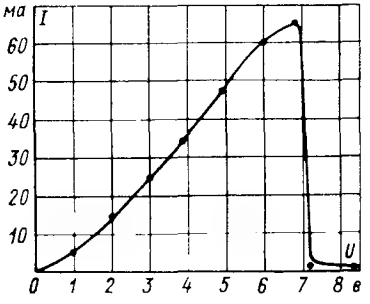


Рис. 10-10. Вольт-амперная характеристика для пленки из двуокиси титана с толщиной слоя 600 Å после электрической формовки

лись слои алюминия или серебра. Отрицательные участки в вольт-амперных характеристиках появляются после электрической формовки (рис. 10-10). Опыты также показали, что в пленках из TiO_2 наблюдается эффект выпрямления тока.

У пленки Al_2O_3+металл характер участков с отрицательным сопротивлением в вольт-амперной характеристике зависит от рода металла. В слоях Al_2O_3 с верхним электродом из In Al и Ag отрицательное сопротивление наблюдается при обеих полярностях приложенного напряжения [10-25]; при электродах из Ni и Au — только в прямой ветви вольт-амперной характеристики. Увеличение толщины слоя Al_2O_3 приводит к уменьшению тока и возрастанию отрицательного сопротивления.

По предположению, атомы металла с электрода механизмом диффузии внедряются в тонкие пленки Al_2O_3 ($\delta = 100—500$ Å) и образуют в запретной зоне глубокие примесные уровни, которые могут играть роль рекомбинационных уровней, или центров захвата.

Об отрицательных участках таких характеристик в системе $Al—Al_2O_3—Ag$ сообщено в [10-26]. При изменении напряжения

в пределах 0—2,0 *в* на одной вольт-амперной характеристике надежно фиксировались несколько максимумов тока (до трех).

О многослойных тонкопленочных структурах типа М—П—Д—М (М — металл, П — полупроводник, Д — диэлектрик) с отрицательным сопротивлением некоторые данные приводятся в [10-27].

Хорошо известно, что туннельные диоды с отрицательными характеристиками широко используются для многих целей. Ниже будет обращено внимание только на одну, видимо, перспективную возможность использования такого рода сопротивлений в измерительных приборах, предназначенных для исследования электрических свойств сравнительно хорошо проводящих жидких диэлектриков.

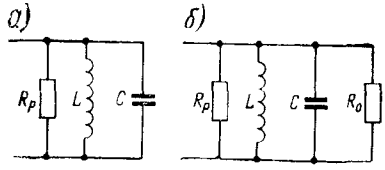


Рис. 10-11. Схемы колебательных контуров

Измерения диэлектрической проницаемости представляют интерес, например, в отношении определения влажности пищевых продуктов, фиксирования степени ухудшения их качества, выявления примесей и т. д. Известны также попытки измерить диэлектрические

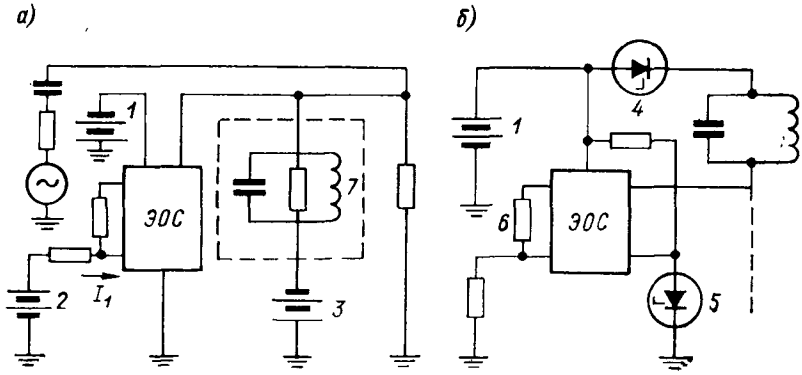


Рис. 10-12. Схемы включения элементов с отрицательным сопротивлением (ЭОС) в колебательный контур для увеличения его добротности

свойства некоторых биологических жидкостей с целью выявления патологических изменений [10-28].

При подобного рода измерениях часто используют явление электрического резонанса. Но при этом трудно преодолимым препятствием является малая добротность колебательного контура и резонанс получается не резкий. Точность измерений уменьшается. Для выявления, например, патологических изменений по сывороткам крови эта точность недостаточна, но применение отрицательных сопротивлений, как будто бы должно значительно ее улучшить.

В обычных резонансных контурах проводимость можно представить в виде эквивалентного сопротивления опытного образца

$R_р$, включенного параллельно чисто реактивным элементам L и C (рис. 10-11, *а*). Дополнительное отрицательное сопротивление $R_о$ должно нейтрализовать сопротивление $R_р$ и повысить добротность контура (рис. 10-11, *б*). Новое эквивалентное сопротивление $R - \frac{R_р(-R_о)}{R_р - R_о}$, а добротность $Q - -\frac{R_р R_о}{\omega L (R_р - R_о)}$.

Некоторые из возможных схем включения элементов с отрицательным сопротивлением (ЭОС) в колебательные контуры показаны на рис. 10-12 [10-29]. По схеме *а* включаются три источника напряжения *1*, *2*, и *3*. Штриховой линией обозначен действительный резонансный контур. В схеме *б* источники *2* и *3* заменены двумя стабилизирующими диодами *4* и *5*.

Ток I_1 создает необходимое смещение у элемента с отрицательным сопротивлением. Напряжение *3* подается на выходные выводы ЭОС через катушку индуктивности *7* (рис. 10-12, *а*). Опорное сопротивление *6* следует включать между выводами ЭОС. Оно должно иметь достаточно высокую температурную стабильность.

Величина отрицательного сопротивления для колебательных контуров определяется из выражения

$$-R_о = R_{экв} : \left(1 - \frac{R_{экв}}{L\omega_а}\right),$$

где $R_{экв}$ — общее эквивалентное сопротивление потерь; $Q_а$ — требуемая добротность. Подробности включения по приведенным выше схемам и соответствующие расчеты приведены в [10-29]. Там же приводятся и другие разновидности схемы включения ЭОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1-1. **Иоффе А. Ф.** Физика полупроводников. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1957. 491с. с ил.

1-2. **Tamm I. E.** Uber eine Möglich Art der Elektronenbindungen an Kristalloberflächen.— „Physikal. Zeitschr. der Sowjetunion", 1932, B 1, H. 6, S. 733—746 mit il.

1-3. **Лифшиц И. М., Пекар С. И.** Таммовские связанные состояния электронов на поверхности кристаллов и поверхностные колебания атомов решетки.— УФН, 1955, т. 56, в. 4, с. 531—568 с ил.

1-4. **Many A.** The Electrical Structure of Semiconductor Surfaces.— „Physics and Chemistry of Solids", 1959, v. 8, N 1, p. 87—96 with il.

1-5. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков (область сильных полей). М., Физматгиз, 1958. 907 с. с ил.

1-6. **Балыгин И. Е.** Закономерности электрического пробоя ультрафарфора при импульсном напряжении.— ЖТФ, 1958, т. 28, в. 4, с. 767—773 с ил.

1-7. **Воробьев Г. А., Лисецкая М. Н., Некрасова Л. Г.** Механизм пробоя твердых диэлектриков в связи с электронной эмиссией с катода. Органическое стекло.— ЖТФ, т. 36, в. 10, с. 1891—1893 с ил.

1-8. **Воробьев А. А., Воробьев Г. А.** Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков. М., «Высшая школа», 1966. 244 с. с ил.

1-9. **Балыгин И. Е.** О механизме пробоя термоконда.— «Изв. вузов, «Физика», 1958, № 5, с. 41—47 с ил.

1-10. **Балыгин И. Е.** Об особенностях электрического пробоя некоторых керамических диэлектриков.— «Вопросы радиоэлектроники», 1961, сер. III, в. 3, с. 40—47 с ил.

1-11. **Балыгин И. Е.** Электрический пробой титаносодержащего керамического материала Т-80.—«Изв. АН СССР. Сер. физич.», 1958, т. 22, в. 4, с. 427—432 с ил.

2-1. **Валеев Х. С.** Электрические свойства стеатитовых материалов при повышенных температурах.— «Электричество», 1955, № 4, с. 56—61 с ил.

2-2. **Балыгин И. Е., Ярушкин В. Д.** Влияние материала электродов на пробивную напряженность керамических диэлектриков.— ЖТФ, 1958, т. 28, в. 4, с. 761—766 с ил.

2-3. **Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д.** Электрические основы высокочастотной керамики. М.-Л., Госэнергоиздат, 1958. 192 с. с ил.

2-4. **Балыгин И. Е.** Пробой керамических образцов при напряжении высокой частоты.— ЖТФ, 1956, т. 26, в. 11, с. 2498—2505 с ил.

2-5. **Брагин С. М., Вальтер А. Ф., Семенов Н. Н.** Теория и практика пробоя диэлектриков. М.-Л., Госиздательство, 1929, 383 с. с ил.

2-6. **Койков С. Н., Цикин А. Н.** Тепловой пробой третьего рода. Физика диэлектриков. «Труды второй Всесоюзной конференции 1958 г.» М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 230—234 с ил.

2-7. **Vermeer J.** The Impulse Breakdown Strength of Pyrex Glass.— „Physika", 1954, v. 20, N 6 (Amsterdam), p. 313—325 with il.

2-8. **Волокобинский Ю. М.** Механизм пробоя хрупких диэлектриков на высоких и сверхвысоких частотах.— «ДАН СССР», т. 144, в. 6, с. 1285—1288 с ил.

2-9. **Пирятинский А. З.** К вопросу об электрическом пробое технических диэлектриков.— ЖТФ, 1952, т. 22, в. 10, с. 1556—1564 с ил.

2-10. **Сканави Г. И.** К вопросу о тепловом и электрическом пробое твердых диэлектриков.— «Изв. Томского политех. ин-та», 1956, т. 91, с. 7—26 с ил.
2-11. **Балыгин И. Е.** О некоторых электрических свойствах образцов из монокристалла Al_2O_3.— «Вопросы радиоэлектроники», 1961, сер. III, в. 8, с. 56—59 с ил.
2-12. **Morse C. T., Hill G. I.** The Effect of Porosity on the Electric Strengh of Alumins.— „Electrical Research Association Report", 1971, № 5, p. 18—23 with il.
2-13. **Мюллер Р. Л.** Материалы близкого будущего.— «Природа», 1964, № 8, с. 31—38 с ил.
2-14. **Жуковский Е. В., Португалов Д. И.** Высокопрочные стекловидно-кристаллические материалы.— «Стекло и керамика», 1958, № 5, с. 41—44.
2-15. **Макмиллан П. У.** Стеклокерамика. М., «Мир», 1967, 263 с. с ил.
2-16. **Сажин Б. И., Подосенова Н. Г.** О компенсационном эффекте для электропроводности кристаллических полимерных диэлектриков.— «ДАН СССР», 1963, т. 148, в. 3, с. 627—629 с ил.
2-17. **Высоковольтные** малогабаритные изоляторы из ситалла.— «Вестник электропромышленности», 1963, № 5, с. 74—76.
2-18. **Каргин В. А.** Роль структурных явлений в формировании свойств полимеров.— «Успехи химии», 1966, т. 35, в. 6, с. 1006—1029 с ил.
2-19. **Балыгин И. Е., Поровский К. С.** О температурной зависимости электрической прочности фторопласта.— ЖТФ, 1958, т. 28, в. 8, с. 1679—1683 с ил.
2-20. **Колесов С. Н.** Зависимость электрической прочности полимерных пленок от размера сферолитной структуры.— «Электричество», 1970, № 9, с. 84—85 с ил.
2-21. **Котон М. М.** Пути развития органической изоляции. Перспектива развития электроизоляционной техники 1959—1965 гг. М., ЦИНТИ, 1960, 14—17.
2-22. **Делекторский Г. П.** Некоторые закономерности пробоя полиэтиленовой изоляции.— «Электричество», 1961, № 11, с. 73—77 с ил.
2-23. **Перфилетов А. Н.** Электрическая прочность кабельного полиэтилена и кабельной полиэтиленовой изоляции. Пробой диэлектриков и полупроводников. Сборник докладов IV Межвузовской конференции по пробою диэлектриков и полупроводников в 1963 г. в Томске. М.-Л., «Энергия», 1964, с. 117—122 с ил.
2-24. **Kitchin D. W., Platt O. S.** Treeing in Polyctylene as a Prelude to Breakdown.— „Power Apparatus and Sistems", 1958, N 36, June, p. 180—185 with il.
2-25. **Степанчук К. Ф., Гордеев Г. М.** Частичные разряды в полиэтиленовой изоляции при прорастании древовидных побегов.— «Изв. вузов, «Энергетика», 1970, № 5, с. 106—108 с ил.
2-26. **Гордеев Г. М.** Некоторые вопросы образования побегов в полиэтилене при постоянном и импульсном напряжении.— «Изв. вузов, «Энергетика», 1970, № 2, с. 107—109.
2-27. **Ренне В. Т., Русии Ю. С., Форсилова Н. Д.** О пробивном напряжении полипропиленовой пленки с поверхностными дефектами.—«Изв. вузов, «Энергетика», 1970, № 5, с. 11—15 с ил.
2-28. **Ван-Гаут Ю. Н.** Электрическая прочность полихлорвинилового пластиката «Электротехника», 1965, № 5, с. 36—37 с ил.
3-1. **Fröhlich H.** On the theory of dielectric breakdown in solids.— „Proceed. Royal Society", Ser. A, 1947, v. 188, N 1015, p. 521—532.
3-2. **Балыгин И. Е., Плащинский Н. Т.** Электропроводность керамических материалов в сильных электрических полях.— ЖТФ, 1957, т. 27 в. 1, с. 138—146 с ил.
3-3. **Плащинский Н. Т.** Природа электропроводности некоторых керамических диэлектриков.— «Труды НИИ Гос. комитета Совета министров по радиоэлектронике», 1958, в. 1(7), с. 14—34 с ил.
3-4. **Сканави Г. И. Машкович М. Д.** Природа электропроводности высоковольтного фарфора.— «Труды Гос. исследовательского электрокерамического ин-та», 1956, № 1, с. 63—78 с ил.

3-5. **Машкович М. Д.** Природа проводимости титаносодержащих керамических материалов.— «Труды Гос. исследовательского электрокерамического ин-та», 1957, № 2, с. 92—100 с ил.
3-6. **Early M. D.** The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide.— „Phys. Review", 1942, v. 61, N 1—2, January, p. 56—62 with il.
3-7. **Друкаревич Н. Я.** Исследование электрофизических свойств некоторых стекол в «толстых» и «тонких» слоях.— Электронная техника», 1969, сер. VIII, в. 4(17), с. 91—100 с ил.
3-8. **Богородицкий Н. П., Плащинский Н. Т., Друкаревич Н. Я.** Процессы электроочистки керамики. Физика диэлектроиков. «Труды второй Всесоюзной конференции 1958 г.» М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 473—478 с ил.
3-9. **Евстропьев К. С., Торопов Н. А.** Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Промстройиздат. 1956, 339 с. с ил.
3-10. **Denton E. P., Rowson H., Stanworth J. E.**— „Nature", 1954, v. 173, N 4413, p. 1030—1032 with il.
3-11. **Силикатные** стекла с электронной проводимостью.— ЖТФ, 1957, т. 27, в. 12, с. 2702—2703 с ил.
3-12. **Богородицкий Н. П., Плащинский Н. Т., Друкаревич Н. Я.** Исследование природы проводимости бесщелочных и малощелочных боросиликатосвинцовых стекол.— «Вопросы радиоэлектроники», 1960, сер. III, в. 1, с. 27—31.
3-13. **Балыгин И. Е., Плащинский Н. Т.** Об электролитическом отложении щелочных металлов в стеклах.— ЖТФ, 1955, т. 24, в. 9, с. 1670—1672 с ил.
3-14. **Балыгин И. Е.** О некоторых особенностях роста дендритов при температурах 200 и 300° С в кристаллах каменной соли.— ЖТФ, 1957, т. 27, в. 6, 1229—1232 с ил.
3-15. **Преснов В. А.** К вопросу об электронной теории прочного соединения поверхностей металлических и неметаллических тел.—«Изв. вузов, «Физика», № 1, с. 103—109.
4-1. **Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д.** Диэлектрические потери в высокочастотной керамике.— ЖТФ, 1954, т. 24, в. 7, с. 1194—1204 с ил.
4-2. **Балыгин И. Е., Образцов А. И.** Зависимость диэлектрических потерь керамических материалов от напряженности электрического поля.— ЖТФ, 1956, т. 26, в. 9, с. 1917—1923 с ил.
4-3. **Балыгин И. Е., Образцов А. И.** Диэлектрические потери у керамических диэлектриков при дополнительном смещении.— «Труды НИИ Министерства радиотехнической промышленности», 1957, в. 1 (4), с. 71—80 с ил.
4-4. **Теория** диэлектриков. М.-Л., «Энергия», 1965, 344 с. с ил.
4-5. **Ворожцов Б. И.** Некоторые электрические свойства плавленного кварца при высоких частотах, повышенных напряжениях и высоких температурах.— Изв. Томского политехнического ин-та», 1956, т. 91, с. 363—375 с ил.
4-6. **Ворожцов Б. И., Филатов И. С.** Нестационарный калориметрический метод измерения угла диэлектрических потерь в сильных полях высокой частоты.— «Изв. вузов, «Физика», 1958, № 4, с. 105—113 с ил.
4-7. **Филатов И. С.** Определение теплоемкости керамики при измерении диэлектрических потерь калориметрическим методом.—«Изв. вузов «Физика», 1958, № 3, с. 100—105 с ил.
4-8. **Водопьянов К. А.** К вопросу о диэлектрических потерях в кристаллах при высокой частоте.— «Труды Сибирского физико-технического ин-та», Томск, 1947, в. 24, с. 144—149.
4-9. **Works C. N., Dakin T. W., Boggs F. W.** Cavity Method for Measuring Dielectric Properties at Ultra — High Frequensies.— Proceed. I.RE, 1945, v. 33, N 4, p. 245—254 with il.
4-10. **Михаилов Г. П., Сажин Б. И. Кабин С. П.** Диэлектрические потери полиэтилена.— «Труды Ленинградского политехнического ин-та», «Радиофизика», 1955, № 181, с. 201—211 с ил.
4-11. **Филатов И. С.** Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери в некоторых керамических материалах в сильных электрических полях высокой частоты при высокой температуре. Физика диэлектриков. «Труды второй Всесоюзной конференции 1958 г.», М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 28—36 с ил.

4-12. **Машкович М. Д.** Диэлектрические свойства ситалла: цельзиановая система.— ФТТ, 1964, т. 6, в. 6, с. 1862—1865 с ил
4-13. **Машкович М. Д.** Диэлектрические потери и проницаемость ситаллов кордиеритовой системы.— ФТТ, 1963, т. 5, в. 3, с. 843—849 с ил.
5-1. **Френкель Я. И.** Вязкое течение в кристаллических телах.—ЖЭТФ, 1946, т. 16, в. 1, с. 29—38 с ил.
5-2. **Пинес Б. Я.** О спекании в твердой фазе.— ЖТФ, 1946, т. 16, в. 6, с. 737—743.
5-3. **Пинес Б. Я.** Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах.— УФН, 1954, т. 52, в. 4, с. 501—559 с ил.
5-4. **Balluffi R. W., Alexander B. H.** Development of Porosity during Diffusion in Substitutional Solid Solutions.— Jour. Appl. Phys., 1952, v. 23, N 11, p. 1237—1244 with il.
5-5. **Радиокерамика.** Госэнергоиздат, 1963, 554 с. с ил.
5-6. **Кингери У. Д.** Введение в кермику. М., Стройиздат, 1967, 499 с. с ил.
5-7. **Балыгин И. Е.** Об особенностях спекания некоторых керамических материалов.— «Вопросы радиоэлектроники», 1960, сер. III, в. 2, с. 57—63 с ил.
5-8. **Frank F. C.** Capillary Equilibria of Dislocated Crystals.— Acta Crystallographica, 1951, v. 4, part-6, November, p. 497—501 with il.
5-9. **Закгейм Л. Н., Оделевский В. И.** Связь электрических и механических свойств фарфора с микроструктурой. «Труды 3-й Всесоюзной конференции по электроизолирующим материалам». Онти НКТП, Госэнергоиздат, 1934, с. 166—172.
5-10. **Волокобинский Ю. М.** Влияние воздушных включений на электрическую прочность и потери изоляционных материалов.— ЖТФ, 1956, т. 26, в. 3, с. 568—575 с ил.
5-11. **Волокобинский Ю. М.** Некоторые вопросы теории пробоя неоднородных диэлектриков.— ЖТФ, 1955, т. 25, в. 1, с. 74—80 с ил.
5-12. **Балыгин И. Е.** Применение изотопа Ag^{110} для обнаружения пористости в керамических диэлектриках.—«Вопросы радиоэлектроники», 1961, сер. III, в. 6, с. 80—86 с ил.
5-13. **Беркс Дж. Б., Шулман Дж. Г.** Прогресс в области диэлектриков. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962, т. 1, 308 с. с ил.
5-14. **Кучинский Г. С.** Регистрация ионизационных характеристик изоляции. В кн.: «Ионизационное старение и короностойкость высоковольтной изоляции». М., ЦИНТИ, 1960, с. 3—9 с ил.
5-15. **Балыгин И. Е.** Установка для испытаний керамических конденсаторов на пористость. «Передовой научно-технический и производственный опыт» Тема 35, № П-57-58/5, М., Филиал ВИНТИ, 1957, с. 3—11 с ил.
5-16. **Балыгин И. Е., Михайлов П. С.** Об ионизационных процессах в порах керамических диэлектриков.— ЖТФ, 1958, т. 28, в. 8, с. 1684—1691 с ил.
5-17. **Гедзюн В. А., Семенов А. И.** Исследование связи между напряжением начала частичных разрядов в диэлектрике и диэлектрическими потерями высоковольтных керамических конденсаторов.— «Электронная техника», 1970, сер. VIII, в. 4(21), с. 11—18 с ил.
5-18. **Балыгин И. Е., Минков Р. Я.** О регистрации частичных пробоев в силовых кабелях высокого напряжения.— «Электричество», 1945, № 1—2, с. 29—30 с ил.
5-19. **Балыгин И. Е.** О некоторых физических процессах в 35 кв кабелях в связи с частичными пробоями изоляции.— «Электричество», 1946, № 2, с. 77—78 с ил.
6-1. **Балыгин И. Е.** Пробой малых воздушных промежутков.— ЖЭТФ, 1954, т. 26, в. 1, с. 98—106 с ил.
6-2. **Charlton E. E., Cooper F. S.** Dielectric Strength of Insulating Fluids.— „General Electr. Rev.", 1937, v. 40, N 9, p. 438—442 with il.
6-3. **Гохберг Б. М.** Элегаз — электрическая газовая изоляция.—«Электричество», 1947, № 3, с. 15—19 с ил.
6-4. **Балыгин И. Е.** Воспламеняемость смесей паров бензина и воздуха от электрических искр с ограниченной мощностью.— «Электричество», 1949, № 11, с. 81—82 с ил.

6-5. **Landolt — Börnstein** Physikalische — Chemische Tabelln, B. II, 1935. S. 735—1814 mit il.
6-6. **Красюк И. К., Пашинин П. П., Прохоров А. М.** Исследование пробоя в аргоне и гелии под действием пикосекундного импульса излучения лазера на рубине.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, В. 5, с. 1606—1608 с ил.
6-7. **Красюк И. К., Пашинин П. П., Прохоров А. М.** Исследование пробоя в N_2 под действием пикосекундного импульса излучения лазера на рубине.— Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, в. 10, с. 581—584 с ил.
6-8. **Анашкин Г. А.** Об одном явлении при высокочастотном разряде в газах.— «Изв. вузов, «Физика», 1967, № 7, с. 131—134 с ил.
6-9. **Балыгин И. Е.** О времени запаздывания формирования разрядов в воздухе.— ЖТФ, 1954, т. 24, в. 7, с. 1187—1193 с ил.
6-10. **Балыгин И. Е.** Электрическая прочность жидких диэлектриков. М.-Л., «Энергия». 1964. 227 с. с ил.
6-11. **Балыгин И. Е.** О времени формирования разряда в воздухе при неоднородных электрических полях — ЖЭТФ, 1953, т. 24, в. 5, с. 562—570 с ил.
6-12. **Балыгии И. Е.** Поведение плавких предохранителей при токах большой силы.—«Электричество», 1949, № 4, с. 70—74 с ил.
6-13. **Балыгин И. Е.** Особенности разряда конденсаторов через плавящийся проводник. Сборник трудов по технической физике. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1948, с. 121—124 с ил.
6-14. **Балыгин И. Е.** Предпробивные токи в жидкостях.— ЖЭТФ. 1953, т. 25, в. 6, с. 738—744 с ил.
6-15. **Губкин А. Н.** Поверхностный разряд на керамических диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью.— «Изв. Томского политехнического ин-та», 1956, т. 91, с. 145—156 с ил.
6-16. **Михайлов М. М., Фогельгехзанг Е. В.** Влияние влажности на электрические свойства поверхностей диэлектриков.— «Труды НИИ Министерства промышленности средств связи». 1952, в. 1 (15), с. 46—49 с ил.
6-17. **Балыгин И. Е., Ращектаев И. Н.** О перекрывающих напряжениях по поверхности изоляторов при пониженных давлениях.—«Труды НИИ Министерства промышленности средств связи», 1948, в. 2, с. 21—38 с ил.
7-1. **Балыгин И. Е., Плащинский Н. Т.** Старение изоляции керамических образцов при постоянном напряжении.— «Труды НИИ Министерства радиотехнической промышленности», 1957, в. 2 (19), с. 31—35 с ил.
7-2. **Балыгин И. Е., Плащинский Н. Т.** Старение керамических материалов под воздействием постоянного напряжения.— «Вестник электропромышленности», 1956, в. 12, с. 34—37 с ил.
7-3. **Балыгин И. Е.** Старение изоляции некоторых новых керамических диэлектриков при постоянном и высокочастотном напряжениях.— «Труды НИИ Гос комитета Совета министров СССР по радиоэлектронике», 1958, в. 1 (7), с. 35—40 с ил.
7-4. **Балыгин И. Е., Поровский К. С.** Необратимые изменения у некоторых новых керамических диэлектриков при действии постоянного напряжения и повышенной температуры.— «Труды НИИ Гос. комитета Совета министров СССР по радиоэлектронике», 1958, в. 1 (7), с. 41—45 с ил.
7-5. **Кунин В. Я., Цикин А. Н.** Изучение процессов, происходящих в рутиловой керамике и монокристаллах рутилла при длительном воздействии электрического поля. Пробой диэлектриков и полупроводников. Сборник докладов IV Межвузовской конференции по пробою диэлектриков и полупроводников в 1963 г. в Томске. М.-Л., «Энергия», 1964, с. 339—343 с ил.
7-6. **Кунин В. Я., Цикин А. Н.** Изменение диэлектрических свойств рутиловой керамики при прохождении тока и при нагреве.— ФТТ, 1960, т. 7, в. 10, с. 2358—2365 с ил.
7-7. **Кунин В. Я., Полонский Ю. А., Цикин А. Н.** Старение рутиловой керамики.— «Изв. вузов, «Физика», 1960, № 2, с. 85—89 с ил.
7-8. **Валеев Х. С., Гаревский В. Н., Костюков Н. С.** Изменение электрической прочности высоковольтного фарфора при длительном воздействии высокого постоянного напряжения.— «Электричество», 1963, № 1, с. 59—61 с ил.
7-9. **Балыгин И. Е., Поровский К. С.** Старение изоляции керамики при высоких температурах.— ЖТФ, 1956, т. 26, в. 8, с. 1714—1722 с ил.

7-10. **Балыгин И. Е., Плащинский Н. Т.** Старение изоляции высоковольтных конденсаторов из масс Т 80 и Т-75.— «Труды НИИ Министерства радиотехнической промышленности», 1957, в. 1 (4), с. 33—38 с ил.
7-11. **Балыгин И. Е., Плащинский Н. Т.** Старение изоляции керамических диэлектриков при напряжении высокой частоты.— ЖТФ, 1958, т. 28, в. 8, с. 1692—1695 с ил.
7-12. **Балыгин И. Е., Поровский К. С.** Влияние металла электродов на старение изоляции керамических диэлектриков.— ЖТФ, 1957, т. 27, в. 3, с. 513—515 с ил.
7-13. **Арцибышев С. А.** О движении чужеродных ионов через кристалл щелочно-галлоидных солей.— ЖЭТФ, 1937, т. 7, в. 7, с. 903—909.
7-14. **Belser R. B.** A Technique of Soldering to Thin Metal Films.— „Rev. of Scientific Instrum.", 1954, v. 25, N 2, p. 180—183 with il.
7-15. **Койков С. Н., Цикин А. Н.** Электрическое старение твердых диэлектриков. Л. «Энергия», 1968, 186 с. с ил.
7-16. **Щукин Е. Д., Бравинский В. Г.** Понижение прочности керамических материалов под действием металлических расплавов.— «Физико-химическая механика материалов», 1968, т. 4, в. 3, с. 295—300 с ил.
8-1. **Лбов А. А.** Применение радиоактивных изотопов для изучения диффузии в твердых телах— УФН, 1950, т. XLII, в. 3, с. 409—432 с ил.
8-2. **Birchenall C. E., Mehl R. F.** Self-Diffusion in Iron.— „Jour. Appl. Phys.", 1948, v. 19, N 2, p. 217—218.
8-3. **Kuczynski G. C.** A New Method of Measuring Diffusion Coefficient in Solids with Radioactive Tracers.— „Jour. Appl. Phys.", 1948, v. 19, N 3, p. 308—309 with il.
8-4. **Мурин А. Н.** Введение в радиоактивность. Л., изд. ЛГУ, 1955, 251 с. с ил.
8-5. **Извеков В. И., Горбунова К. М.** Исследование диффузии железа в корунде и рутиле с помощью индикатора Fe^{59}. «Физика металлов и металловедение», 1959, т. 7, в. 5, с. 713—721 с ил.
8-6. **Балыгин И. Е., Румянцев А. П.** Исследование диффузии серебра в некоторые тугоплавкие окислы.— «Вопросы радиоэлектроники», 1960, сер. III, в. 2, с. 18—26 с ил.
8-7. **Балыгин И. Е.** О диффузии серебра в окислы NiO, ZnO и $BaTiO_3$.— «Вопросы радиоэлектроники», 1961, сер. III, в. 3, с. 48—55 с ил.
8-8. **Paladino A. E., Kingery W. D.** Aluminum I on Diffusion in Aluminum Oxide.— „Jour. Chemical Physics", 1962, v. 37, N 5, Sept. 1, p. 957—962 with il.
8-9. **Балыгин И. Е., Румянцев А. П.** О диффузии серебра в некоторые радиокерамические материалы.— «Вопросы радиоэлектроники», 1960, сер. III, в. 1, с. 37—42 с ил.
8-10. **Paladino A. E., Rubin L. G., Waugh J. S.** Diffusion in singl Cryctal $SrTiO_3$.— „Jour. Physics and Chemistry of Solids", 1965, v. 26, N 2, p. 391—397 with il.
8-11. **Kohman G. T., Hermance H. W., Downes G. H.** Silver Migration in Electrical Insulation.— „The Bell Sistem Technical Jour.", 1955, v. 34, N 6, p. 1115 -1147 with il.
8-12. **Drescher-Kaden F. K., Böttcher G.** Erzwungene Ionenbewegungen einwertiger Metalle in Quarz.— „Naturwissenschaften", 1955, B. 42, H. 11, S. 341—342 mit il.
8-13. **Williams J. C., Hermann D. B.** Surface Resistivity of Nonporous Ceramic and Organic Insulating Materiall at High Humidity With Observations of Associated Silver Migration.— „IRE Transactions on Reliability and Quality Control", 1956, PGRQC-6, February, p. 11 20, with il.
8-14. **Chaikin S. W.** Surface Contamination of Dielectric Materials.— „IRE Transactions on Reliability and Quality Control", 1956, PGRQC-6, February, p. 57—66 with il.
8-15. **Балыгин И. Е.** Ползучесть серебра по поверхности керамических диэлектриков.— ФТТ, 1960, т. 2, в. 8, с. 1723—1728 с ил.
8-16. **Волкенштейн Ф. Ф.** Электронные уровни атомов, адсорбированных на поверхности кристалла.— ЖФХ, 1947, т. 21, в. 11, с. 1317—1334 с. с ил.

8-17. **Бонч-Бруевич В. Л.** Электронные уровни атомов, адсорбированных на поверхности кристалла. ЖФХ, 1951, т. 25, в. 9, с. 1033—1042 с ил.
8-18. **Балыгин И. Е.** О закономерностях перемещения серебра в некоторых диэлектриках.— «Вопросы радиоэлектроники», 1960, сер. III, в. 9, с. 106 – 119 с ил.
8-19. **Балыгин И. Е.** О превращениях аморфного кварца в кристаллический при термодиффузии серебра.— «Кристаллография», 1961, т. 6, в. 5, с. 727—732 с ил.
8-20. **Index** to the X-Ray powder data file, 1959, table 379. Philadelphia. 484 p.
8-21. **Таблицы** межплоскостных расстояний *d/n* для железного, медного и молибденового антикатодов. М., Металлургиздат, 1950. 275 с.
8-22. **Балыгин И. Е., Гиндин Е. И.** Изменения в структуре кварцевого стекла при термодиффузии золота, платины и палладия.—«Журнал прикладной химии», 1962, т. 35, в. 11, с. 2558—2563 с ил.
8-23. **Балыгин И. Е.** Внедрение серебра и золота в некоторые сорта стекол.— «Вопросы радиоэлектроники», 1962, сер. III, в. 1, с. 48—65 с ил.
9-1. **Болтакс Б. Н.** К вопросу об аномальной скорости диффузии некоторых элементов в германий.— ЖТФ, 1958, т. 28, в. 5, с. 996—998.
9-2. **Балыгин И. Е.** О проникновении серебра в аморфный и кристаллический кварц под действием постоянного напряжения.— ФТТ, 1961, т. 3, в. 1, с. 156—166 с ин.
9-3. **Milligan W. O., Levy H. A., Peterson S. W.** Neutron Diffraction Studies on Vitreous Silica.— „Phys. Rev.“, 1951, v. 83, N 1, p. 226—227.
9-4. **Tilton L. W.** Noncrystal Ionic Model for Silica Glass.— „Jour. Research Nation Bureau Standards“, 1957, v. 59, N 2, p. 139 154 with il.
9-5. **Краткий** справочник физико-химических величин. М., Госхимиздат, 1957, с. 112 с ил.
9-6. **Балыгин И. Е.** Авторское свидетельство на изобретение «Способ обработки кварцевого стекла» № 150993, 22 августа 1962 г.; «Бюлл. изобр.». 1962, в. 7, класс 32, с. 35. На то же изобретение патенты: во Франции № 1406909 от 14 июня 1965 г. в Италии № 736372 за 1967 г; в ФРГ № 1300645 от 7 августа 1969 г.
9-7. **Балыгин И. Е.** Об особенностях кристаллизации серебра на поверхности диэлектриков.— «Вопросы радиоэлектроники», 1961, сер. III, в. 9, с. 60—74 с ил.
10-1. **Балыгин И. Е.** Об изменении структуры аморфного кварца при прокаливании его в водороде.— «Кристаллография», 1962, т. 7, в. 6, с. 922—925 с ил.
10-2. **Maulson A. J., Roberts J. P.** Water in Silica Glass.— „Transactions British Ceramic Society“, 1960, v. 59, N 9, p. 388—394 with il.
10-3. **Балыгин И. Е.** Об изменении интенсивности теплообмена через диэлектрик в электрическом поле.— ИФЖ, 1961, т. 4, в. 2, с. 113—115 с ил.
10-4. **Балыгин И. Е.** Внутреннее давление в силовых высоковольтных кабелях.— «Электрические станции», 1947, № 6, с. 43—48 с ил.
10-5. **Завойский Е. К.** Электронный парамагнитный резонанс.— «Природа», 1967, № 8, с. 2—14 с ил.
10-6. **Alger R. S.** Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Application. New York, London, Sydney, 1968. 580 p. with il.
10 7. **Об изучении** процессов старения титаносодержащей керамики с помощью электронного парамагнитного резонанса.— ФТТ, 1961, т. 3, в. 1, с. 286—288 с ил.
10-8. **Электронный** парамагнитный резонанс в системе титан — кислород.— ФТТ, 1962, т. 4, в. 6, с. 1496 –1499 с ил.
10-9. **Изучение** электрометрической деструкции керамик Т-40 и Т-80 с помощью электронного парамагнитного резонанса.— «Вопросы радиоэлектроники», 1962, сер. III, в. 2, с. 87—89 с ил.
10-10. **О спектрах** электронного парамагнитного резонанса керамических диэлектриков.— «Вопросы радиоэлектроники», 1962, сер. III, в. 4, с. 51—55 с ил.
10-11. **Данилюк Ю. Л., Харитонов Е. В.** Электронный парамагнитный резонанс в нестехиометрическом титанате бария.— ФТТ, 1964, т. 6, в. 1, с. 322—324 с ил.

10-12. **Бурсиан Э. В., Данилюк Ю. Л., Шапкин В. В.** Электронный парамагнитный резонанс монокристаллов $BaTiO_3$, содержащих центры окраски,— «Изв. АН СССР, Сер. физич.», 1965, т. 29, в. 6, с. 990—993 с ил.
10-13. **Богомолов В. Н., Сочава Л. С.** Электронный парамагнитный резонанс в частично восстановленном рутиле — ФТТ, 1967, т. 9, в. 11, с. 3355—3356.
10-14. **Ржевкин К. С.** Тунельный диод. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962, 24 с. с ил.
10-15. **Гострем Р. В., Зиновьев Г. С.** Тунельные диоды и их применение. Изд-во Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск, 1964. 135 с. с ил.
10-16. **Zener C. A.** Theory of the Electrical Breakdown of Solid Dielectrics.— „Proceed. Roy. Soc. of London", Series A, 1934, v. 145, N 4, 855, p. 523—529 with il.
10-17. **Esaki L.** New Phenomenon in Narrow Germanium $p-n$ Junctions.— „Phys. Rev.", 1958, v. 109, N 2, p. 603—604 with il.
10-18. **Фистуля В. И.** Тунельные диоды. Свойства высоколегированного германия в тонких $p-n$-переходах. Сборник статей. М., Из-во иностр. лит., 1961, с. 204 с ил.
10-19. **Sommers H. S.** Tunnel Diodes as High — Frequency Divices.— „Proceed. IRE", 1959, v. 47, N 7, p. 93—98 with il.
10-20. **Огородник А. Д., Стахира И. М., Товстюк К. Д.** Отрицательное сопротивление кристаллов In_2Se.— «Физика и техника полупроводников», 1969, т. 3, в. 6, с. 847—850 с ил.
10-21. **Лебедев А. А., Султанов Н. А.** Диоды с отрицательным сопротивлением из кремния, легированного платиной.— «Физика и техника полупроводников», 1969, т. 3, в. 4, с. 622—623 с ил.
10-22. **Авакьянц Г. М., Минасян С. В., Оганесян О. А.** Диоды с отрицательным сопротивлением на основе кремния, компенсированного никелем.— «Докл. АН Арм. ССР», 1970, т. 50, в 1, с. 20—22 с ил.
10-23. **Кремниевые** диоды с управляемым отрицательным сопротивлением.— Докл. АН Арм. ССР, 1967, т. 44, в. 4, с. 163—165 с ил.
10 24. **Диэлектрические** диоды на тонких слоях TiO_2 и Al_2O_3, имеющие отрицательное сопротивление.— «Вопросы радиоэлектроники», 1963, сер. III, в. 8, с. 15—22 с ил.
10-25. **Исследование** отрицательного сопротивления контактов Al_2O_3 — металл.— «Радиотехника и электроника», 1966, т. 11, в. 2, с. 298—301 с ил.
10-26. **Крейнина Г. С., Селиванов Л. Н., Шумская Т. И.** Эмиссия и проводимость катода типа конденсатора $Al-Al_2O_3-Ag$.—«Радиотехника и электроника», 1960, т. 5, в. 8, с. 1338—1341 с ил.
10-27. **Протасов Ю. В., Румянцев А. П.** Многослойные тонкопленочные структуры с отрицательным сопротивлением.— «Электронная техника», 1970, сер. VIII, в. 4 (21), с. 59—68 с ил.
10-28. **Сельков Е. А., Балыгин И. Е.** Феномен стабилизации диполей сывороток крови и спинномозговой жидкости при различных паталогических процессах. Вопросы применения коротких и ультракоротких волн в медицине. «Труды первого Всесоюзного совещания врачей, биологов и физиков по вопросам применения коротких и ультракоротких волн (ВЧ) и (УВЧ) в медицине, Москва, 16—19 мая, 1937 г. М.-Л., Медгиз 1940, с. 12—18 с ил.
10-29. **Тодд С. Д.** Применение новых компонентов для увеличения добротности колебательного контура с помощью элементов с отрицательным сопротивлением.— «Электроника» (Electronics), 1963, в. 40, с. 26—32 с ил. (Изд-во Мак Гроу-Хилл, США).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава первая. **Осциллографические исследования электрического пробоя радиокерамических диэлектриков** 5

1-1. Эффект предпробивного снижения напряжения у диэлектриков на основе корунда . . . . . —
1-2. Эффект самовосстановления электрической прочности и послепробивные процессы у титано цирконневой керамики 11
1-3. Статистическое запаздывание и частичные пробои образцов из рутиловой керамики 15

Глава вторая. **Зависимость электрической прочности твердых диэлектриков от различных факторов** 20

2-1. Закономерности изменения пробивной напряженности радиокерамических материалов в широком диапазоне температур . . . —
2-2. Величины пробивных напряженностей радиокерамических диэлектриков при высокой частоте и различных температурах 24
2-3. Электрическая прочность монокристалла Al_2O_3 прессованного стекла и ситаллов 29
2-4. Некоторые закономерности пробоя полимерных пленок 32

Глава третья. **Электропроводность керамических диэлектриков в сильных электрических полях** 38

3-1. Зависимость электропроводности некоторых радиокерамических диэлектриков от напряженности приложенного поля при различных температурах . . . . . —
3-2. Природа электропроводности некоторых радиокерамических диэлектриков 43
3-3. Электроочистка радиокерамических диэлектриков 47
3 4. Природа электропроводности стекол и отложение в них металла. Рост дендритов в каменной соли при электродах из различных металлов 51

Глава четвертая. **Диэлектрические потери у твердых диэлектриков в сильных электрических полях** 55

4-1. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ у некоторых радиокерамических диэлектриков от напряженности приложенного поля при различных температурах . . . . . —
4 2. Изменение $\operatorname{tg}\delta$ у радиокерамических материалов при дополнительном смещающем электрическом поле 60
4-3. Диэлектрические потери у твердых диэлектриков в сильных электрических полях при высоких частотах и повышенных температурах 64
4-4. Диэлектрические потери у стекол и ситаллов 68

Глава пятая. **Пористость и электрические свойства пористых диэлектриков** 70

5-1. Особенности спекания некоторых керамических материалов, образование пор и ионизационные процессы в них . . . . . —
5 2. Электрические свойства некоторых радиокерамических материалов, спеченных при различных температурах 76
5-3. Применение изотопа Ag^{110} для определения открытой пористости у твердых тел 81
5-4. Определение интенсивности ионизации в газовых порах твердых диэлектриков 83

Глава шестая. **Особенности электрического пробоя газовых промежутков и перекрытий по поверхности твердых диэлектриков при различных давлениях** 88

6-1. Особенности пробоя малых воздушных промежутков при различных давлениях . . . . . —
6-2. Электрическая прочность некоторых газов и газопаровых смесей 92
6-3. Особенности пробоя воздушных промежутков при нормальном и пониженном давлениях 96
6-4. Перекрытия по поверхности твердых диэлектриков при различных давлениях 102

Глава седьмая. **Старение изоляции керамических диэлектриков** . . . 108

7-1. Старение изоляции при постоянном напряжении и различных температурах . . . . . —
7-2. Физико-химические изменения в керамике при длительном действии постоянного напряжения 113
7-3. Старение изоляции радиокерамических диэлектриков при напряжении высокой частоты 118
7-4. Влияние металла электродов на интенсивность старения изоляции при постоянном напряжении 122

Глава восьмая. **Диффузия в твердые диэлектрики и миграция по их поверхности некоторых металлов** 125

8-1. Диффузия серебра и алюминия в некоторые спеченные окислы —
8-2. Диффузия серебра и кислорода в некоторые твердые диэлектрики 130
8-3. Ползучесть серебра и некоторых других металлов по поверхности диэлектриков 134
8-4. Структурные изменения в стеклах при термодиффузии серебра, золота, платины и палладия 141

Глава девятая. **Внедрение серебра, золота и палладия в твердые диэлектрики диффузионным механизмом и под влиянием электрического поля** 145

9-1. Внедрение серебра и золота в некоторые сорта стекол . . . . . —
9-2. Проникновение серебра в толщу стекловидного и кристаллического кварца под действием постоянного напряжения 149
9-3. Рост дендритов серебра, золота и палладия в кварцевом стекле (получение камней типа самоцветов) 154
9-4. Кристаллизация серебра, золота и палладия на поверхности твердых диэлектриков 161

Глава десятая. **Изменения в структуре и электрических свойствах диэлектриков под воздействием различных факторов** . . 163

10-1. Изменение структуры кварцевого стекла при внедрении водорода —
10-2. Изменение интенсивности теплообмена через диэлектрик в электрическом поле 165
10-3. Электронный парамагнитный резонанс в некоторых твердых диэлектриках 169
10-4. Отрицательные дифференциальные сопротивления у некоторых твердых диэлектриков 174

Список литературы 181

ИВАН ЕФИМОВИЧ БАЛЫГИН

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Редактор Б. И. Леонова
Художественный редактор Г. А. Гудков
Технический редактор В. И. Ботикова
Корректор А. Ф. Кузнецова

Сдано в набор 2/X 1973 г. Подписано к печати 25/I 1974 г. М-22169. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 3 Печ. л. 12. Уч.-изд. л. 13,8. Тираж 4000 экз. Заказ № 1888. Цена 82 коп.

Ленинградское отделение издательства «Энергия». 192041, Ленинград, Марсово поле, 1.

Ленинградская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 196126, Ленинград, Ф-126, Социалистическая ул., 14.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭНЕРГИЯ»

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ ПО ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

Дмитриевский В. С., Румянцев Д. Д. **Высоковольтные гибкие кабели.** Объем 11 л. Ориентировочная цена 55 к.

Дружинин В. В. **Магнитные свойства электротехнической стали.** Изд. 2-е. Объем 15 л. Ориентировочная цена 89 к.

Ейльман Л. С. **Проводниковые материалы в современной электротехнике.** Объем 12 л. Ориентировочная цена 60 к.

Рейнбот Г. **Магнитные материалы и их применение.** Изд. 2-е. Пер. с нем. Объем 27 л. Ориентировочная цена 2 р. 10 к.

Семко М. Ф., Сустан Г. К., Дрожжин В. М. **Обработка резанием электроизоляционных материалов.** Объем 11 л. Ориентировочная цена 55 к.

Заказы принимаются всеми магазинами, имеющими отделы технической книги и отделы «Книга — почтой»

Заказы можно направлять также по адресу:

196066, Ленинград, М-66, Московский пр., дом 189, магазин № 92 Ленкниги «Энергия»

Цена 82 коп.